



富氧扩散火焰中燃烧特性及火焰结构对碳黑生成的影响

郭喆^①, 娄春^{①*}, 刘正东^①, 周怀春^②

① 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074;

② 清华大学热能工程系, 北京 100084

* E-mail: Lou_chun@sina.com

收稿日期: 2013-03-27; 接受日期: 2013-05-06

国家自然科学基金(批准号: 51176059, 51025622, 51021065)资助项目

摘要 基于详细的化学反应机理, 在不同的化学计量混合分数下, 研究了 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛中乙烯对冲扩散火焰的燃烧特性及火焰结构对碳黑生成的影响. 结果表明: 1) 无论在 O_2/N_2 还是 O_2/CO_2 气氛下, 随着化学计量混合分数的增加, 火焰结构均发生了显著的变化, 滞止面移向氧化剂侧, 碳黑初生区的 C_2H_2 浓度变小, O 和 OH 的浓度变大, 碳黑生成减少. 2) 与 N_2 相比, CO_2 对碳黑的形成有抑制作用. 这主要是 CO_2 的热效应和直接化学反应的作用. CO_2 的比热容比 N_2 大, 这会引起火焰温度下降, C_2H_2 , H 和主要 PAHs 的摩尔分数都有所降低. 碳黑氧化占主导作用, 碳黑表面生长占次要位置. 同时, CO_2 大量存在时, 通过反应 $CO+OH=CO_2+H$ 的逆向反应, OH 的浓度变大, 这有利于碳黑前驱物和初生粒子的氧化. 此外, 最大颗粒密度结果表明, CO_2 的热效应对碳黑生成的影响比直接化学反应的作用更重要.

关键词
扩散火焰
富氧燃烧
火焰结构
燃烧特性
碳黑

碳黑(soot)是碳氢燃料燃烧过程中产生的主要颗粒物^[1], 它具有双重作用. 一方面, 燃烧过程中生成的碳黑在可见光和红外波长范围内具有强烈的热辐射特性, 能加强火焰的辐射传热^[2]; 另一方面, 不完全燃烧所排放出的碳黑难以被除尘装置捕集, 而直接排放到大气中, 对人类健康和环境有着重要的影响^[3, 4]. 各种燃烧装置(如炉膛, 燃气轮机, 内燃机等)中的燃烧多为扩散火焰, 碳黑生成现象普遍存在. 针对扩散火焰开展的实验和数值模拟研究表明^[5~18], 碳黑是富集的燃料在高温区发生欠氧热解而逐渐形成, 碳黑的排放则是由碳黑生成与氧化反应的竞争所决定.

实际上, 碳氢扩散火焰中碳黑的生成与排放是一系列复杂的物理化学过程, 包括燃料的热解, 多环芳烃(PAHs)的形成, 碳黑颗粒的初生和表面生长, 碳黑团聚体的形成, 以及碳黑的氧化. 一般认为, 燃料类型(碳氢比)和火焰温度分布对碳黑生成有重要影响. 扩散火焰的研究表明^[19], 碳氢燃料发烟趋势从小到大依次为烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃, 而碳黑生成的温度范围在 1300 K~1600 K, 在 1600 K 达到峰值. 此外, 火焰中的一些中间组分与碳黑的生成和氧化密切相关, PAHs 是碳黑形成的前驱物和主要表面增长物质^[19~21]. 碳黑颗粒的生成主要是基于脱氢加乙炔(HACA)过程^[22~24], 实验研究发现碳黑数密度的最大

值与测量的乙炔(C_2H_2)浓度相关联^[25~27]. OH 则是在碳黑氧化过程中扮演关键作用^[27, 28].

为了提高燃烧效率和降低污染物排放, 从 20 世纪 60 年代起, 富氧燃烧技术逐步被用于工业燃烧装置中. 在玻璃制造、钢铁生成等行业中, 用比空气中含氧浓度高的富氧空气参与燃烧, 可以提高热效率, 减小燃烧室尺寸^[29]. 随后有研究者提出了利用富氧燃烧结合烟气再循环提高原油采收率的理念^[30]. 与此同时, 富氧燃烧中 NO_x 的生成和排放控制研究也得到了开展^[31]. 近年来, 为应对 CO_2 排放所带来的气候变暖问题, 以 O_2/CO_2 气流代替空气(O_2/N_2)作为氧化剂, 并结合烟气再循环的富氧燃烧技术^[32], 因其可以实现低 NO_x 排放和 CO_2 减排而受到了广泛的重视, 特别是在燃煤发电行业^[32~34].

对于富氧燃烧中碳黑的形成, 国内外学者在 O_2/N_2 气氛下开展了大量的研究^[35~40]. 首先, 在富氧燃烧特性和火焰结构研究方面, 氧化剂中氧浓度的增加使得化学反应更加剧烈, 火焰温度会显著增加. 如对冲扩散火焰中火焰明显分成了蓝色和黄色(主要是热解区)两个火焰^[35], 同轴射流火焰火焰颜色由黄色逐渐变为明亮的白色, 火焰高度逐渐降低, 碳黑滞留时间减少^[36]. 其次, Beltrame 等人^[35]针对甲烷富氧对冲扩散火焰的研究表明, 随着氧浓度的增加, 碳黑的形成得到加强, 碳黑生成区域变窄, 并且主要位于滞止面附近. Lee 等人^[37]的研究得到, 50%氧浓度时碳黑的表面长大和氧化速率比空气燃烧时要高, 氧浓度的增加使得碳黑初生速率变强, 但也减小了发光火焰的尺寸(碳黑滞留时间)从而抑制碳黑的排放. Skeen 等人^[38]针对 $C_xH_y/O_2/N_2$ 火焰的研究表明, 较高的化学计量混合分数会改变火焰结构, 使高温区有较少的燃料和较多的氧气, 从而减少了碳黑的生成. 特别是对向流动扩散火焰, 火焰结构是影响碳黑前驱物生成的主要因素. 对于 O_2/CO_2 气氛, Liu 等人^[41]针对 CO_2 稀释的乙烯/空气扩散火焰和乙烯/ CO_2 稀释的空气扩散火焰, 评判了 CO_2 对碳黑生成的化学影响. Oh 和 Shin^[42]以非预混丙烷火焰为对象, 考虑了在 O_2/N_2 氧化剂气流中添加 CO_2 , 通过实验检测研究 CO_2 浓度对碳黑生成的影响. 这些研究初步证明了 CO_2 参与燃烧对碳黑生成有抑制作用.

实际上, 由于氧化剂中氧浓度的增加以及稀释剂的引入, 富氧扩散火焰中碳黑的生成比空气燃烧要更加复杂, 火焰温度变化所带来的热效应、 CO_2 参

与燃烧的化学效应以及燃料侧添加 N_2 或 CO_2 的稀释效应都会改变火焰结构和燃烧特性, 从而影响碳黑的生成. 本文针对富氧 $C_2H_4/O_2/N_2$ 和 $C_2H_4/O_2/CO_2$ 对冲扩散火焰, 基于详细化学反应机理和 HACA 碳黑生成模型开展燃烧数值模拟研究, 在不同的化学计量混合分数下研究燃烧特性和火焰结构对碳黑生成的影响, 对比分析 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下碳黑生成的异同.

1 火焰模型、反应机理和模拟工况

1.1 火焰模型

数值模拟的对冲扩散火焰结构如图 1 所示, 两个喷嘴采用轴对称相对布置, 燃料和氧化剂分别从不同的喷嘴相对喷出, 在两个喷嘴间形成稳定的轴对称扩散火焰.

描述该对冲扩散火焰模型的控制方程如下^[43].

质量守恒方程为

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} = 0, \quad (1)$$

其中 u 和 v 分别是轴向速度和径向速度, ρ 是质量密度. 定义函数 $G(x) = -(pr)/r$, $F(x) = \rho u/2$. 于是, 质量守恒方程化为

$$G(x) = \frac{dF(x)}{dx}, \quad (2)$$

动量方程为

$$H - 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{FG}{\rho} \right) + \frac{3G^2}{\rho} + \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{G}{\rho} \right) \right] = 0, \quad (3)$$

能量方程为

$$\begin{aligned} \rho u \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{c_p} \sum_k c_{pk} Y_k V_k \frac{dT}{dx} \\ + \frac{1}{c_p} \sum_k h_k \dot{\omega}_k = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

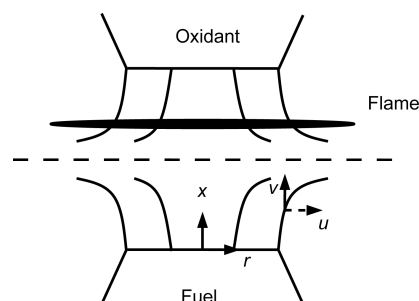


图 1 对冲火焰系统结构

组分守恒方程为

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho Y_k V_k) - \dot{\omega}_k W_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (5)$$

多组分物质的扩散速度可以通过多组分方程

$$V_k = \frac{1}{X_k W} \sum_{j \neq k} W_j D_{k,j} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k T} \frac{dT}{dx}, \quad (6)$$

或混合物平均方程

$$V_k = -\frac{1}{X_k} D_{km} \frac{dX_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k T} \frac{dT}{dx} \quad (7)$$

给出, 其中 $D_{km} = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k} (X_j / D_{jk})}$, $D_{k,j}$, D_{km} , D_{jk} 和

D_k^T 分别为多组分、混合物平均、二元和热扩散系数. T 温度, Y_k 为组分 k 的质量分数, W_k 为组分 k 的摩尔质量, λ 为混合物的导热系数, c_p 为混合物的常压比热容, c_{pk} 为组分 k 的常压比热容, h_k 为组分 k 的比焓, $\dot{\omega}_k$ 为单位体积组分 k 的摩尔生成速率.

1.2 反应机理

现有的相关研究中^[27, 41, 44], 大多是用 GRI-Mech 化学反应机理研究富氧燃烧特性, 包括 Liu 等人^[41]也是用该机理研究 CO_2 对碳黑生成的影响. 但该机理只涉及 C1~C3 的形成和氧化过程, 不能模拟苯及更大的多环芳烃的形成, 因此在碳黑生成研究上存在一定的局限性. 本研究中所使用的模型由两部分组成: 一个是包含燃料热解及多环芳烃增长的气相化学机理, 另一个是包括碳黑成核增长的粒子动力学. 气相反应机理选用 Appel, Wang 和 Frenklach 开发的详细化学反应机理^[22], 包含 101 种化学组分和 543 个基元反应, 包括 C1 和 C2 组分的热解和氧化, 直到 C6 的链状碳氢化合物的形成和氧化, 从苯一直到芘的多环芳烃的生成以及芳香物的氧化. 粒子动力学模型^[22-24, 45]包含 14 个表面反应, 包括碳黑颗粒的成核, 成长和氧化. 碳黑的成长通过脱氢加乙炔过程和多环芳烃凝结来实现.

1.3 模拟工况

扩散火焰中氧化剂的富氧程度和燃料的稀释程度采用化学计量混合分数 $Z_{st} = (1 + Y_{F,0} W_{O_0} v_{O_0} / Y_{O,0} W_F v_F)^{-1}$ 来描述. 例如, 在 O_2/N_2 气氛下, 对于纯碳

氢燃料在空气中燃烧, Z_{st} 值最低; 而将空气的中 N_2 移到燃料侧之后, 即为高度稀释的燃料在纯氧中燃烧, 尽管燃料与 O_2 、 N_2 的摩尔化学计量比保持不变, 绝热火焰温度也不变, 但火焰的 Z_{st} 值却变高, 火焰结构发生变化.

如表 1 所示, 根据数值模拟中气体摩尔化学计量比的不同, 构造了 A, B, C, D 四种类型火焰, 而每种火焰中, 又根据氧化剂侧的氧浓度和燃料侧的稀释浓度的不同, 得到 5 个不同的化学计量混合分数, 即 5 种模拟工况. 其中, 火焰 A 为乙烯在 O_2/N_2 气氛下燃烧, O_2 和 N_2 的摩尔比等于空气中的比例, 工况 A1 即为乙烯在空气中燃烧, Z_{st} 值为 0.0637, 而工况 A5 即为高度稀释的乙烯(摩尔浓度 8.1%) 在纯氧中燃烧, Z_{st} 值为 0.7817. 火焰 B 则是考虑乙烯在 O_2/CO_2 气氛下燃烧, 同时维持其绝热火焰温度与火焰 A 相等, 通过热平衡计算, 得到 O_2 和 CO_2 的摩尔比, 由于火焰 A 和 B 的绝热火焰温度相同, 在碳黑生成研究中热效应影响相对较低, 燃料侧的稀释效应和 CO_2 参与反应的化学效应占主导作用. 接着构造了 O_2/CO_2 气氛下的火焰 C, 其富氧浓度为 30%, 接近燃煤火力发电行业中富氧燃烧的氧浓度比例, 但低于火焰 B 的氧浓度. 最后, 火焰 D 则又回到了 O_2/N_2 气氛, 其摩尔化学计量比与火焰 C 相同, 使得火焰 C 和 D 中的碳黑生成比较分析中可以排除稀释效应, 主要考虑热效应和化学效益的影响, 此外, O_2/N_2 气氛下火焰 D 的氧浓度高于火焰 A.

模拟中燃料和氧化剂喷嘴的间距 $L=0.8$ cm, 燃料和氧化剂的出口速度均为 $v_F = v_O = 40$ cm/s, 此时的整体拉伸率(strain rate)为 $a = (v_F + v_O) / L = 100 \text{ s}^{-1}$, 燃料和氧化剂的入口温度均为 300 K, 压力为一个大气压.

2 结果与讨论

对于结果的分析讨论如下: 首先, 分析 4 种火焰中燃烧特性和火焰结构随着化学计量混合分数增加的变化, 并讨论其对碳黑生成的影响; 其次, 比较 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下的燃烧特性和火焰结构; 最后, 给出两种气氛下 PAHs 和最大颗粒密度的比较分析结果, 从 CO_2 参与燃烧带来的热效应、稀释效应和化学效应探讨对碳黑生成的影响.

表 1 4 种火焰的摩尔化学计量数和化学计量混合分数

Flame	Molar Stoichiometry	Case	T_{ad} (K)	Z_{st}	$Y_{O,0}$	$Y_{F,1}$
A	$C_2H_4/O_2/N_2$ (1/3/11.28)	A1	2378	0.0637	0.2331	1
		A2		0.2304	0.2836	0.2762
		A3		0.3998	0.3636	0.1592
		A4		0.5911	0.5333	0.1078
		A5		0.7817	1	0.0814
B	$C_2H_4/O_2/CO_2$ (1/3/5.93)	B1	2378	0.0727	0.2690	1
		B2		0.2362	0.3265	0.3080
		B3		0.4042	0.4186	0.1799
		B4		0.5791	0.5926	0.1256
		B5		0.7506	1	0.0969
C	$C_2H_4/O_2/CO_2$ (1/3/7)	C1	2280	0.0649	0.2379	1
		C2		0.2678	0.3038	0.2423
		C3		0.4717	0.4211	0.1376
		C4		0.6760	0.6857	0.0960
		C5		0.7776	1	0.0834
D	$C_2H_4/O_2/N_2$ (1/3/7)	D1	2713	0.0876	0.3291	1
		D2		0.2619	0.4068	0.3345
		D3		0.4370	0.5333	0.2004
		D4		0.6122	0.7742	0.1431
		D5		0.6997	1	0.1252

2.1 燃烧特性和火焰结构随 Z_{st} 增加的变化

对于 A, B, C, D 四种火焰, 随着 Z_{st} 的增加, 其燃烧特性和火焰结构具有类似的变化趋势. 本节将以火焰 B 为例, 具体分析这种变化.

燃烧特性和火焰结构的变化会影响温度场和组分分布之间的关系, 而这又会影响碳黑的初生和成长. 图 2 显示了工况 B1, B3 和 B5 下滞止面和火焰面的相对位置以及主要组分(C_2H_4 , O_2 , C_2H_2 , H , O 和 OH) 摩尔分数和温度的分布. 其中, 短实线为滞止面(sp, stagnation plane), 短虚线为火焰面(fs, flame sheet). 可以看出, 随着 Z_{st} 的增大, 滞止面越来越靠近氧化剂侧. 一般认为, 碳黑形成和氧化的相对速率会随着火焰面和滞止面之间相对位置的变化发生变化^[28]. 对于 $Z_{st} = 0.0727$, 火焰面位于滞止面的氧化剂侧, 火焰的高温区存在大量的燃料, 燃料的高浓度区被移向高温区, 因此, 燃料的热解和碳黑的初生化学都会被加速. 此外, 滞止面附近存在大量的 C_2H_2 , 碳黑区 ($1300\text{ K} < T < 1600\text{ K}$) 的流动是从氧化剂侧流向燃料侧, 初生的碳黑颗粒会随着气流被推向燃料侧, 这更有利于碳黑粒子的表面增长. 然而, 对于 $Z_{st} = 0.4042$ 和 $Z_{st} = 0.7506$, 火焰面位于滞止面的燃料侧, 氧气的高浓度区域被移向火焰的燃料侧. 此外, 滞止面附近存在大量的 OH 和 O , 碳黑区的流动是从燃料侧流向氧化剂侧, 初生的碳黑颗粒会随着气流被推

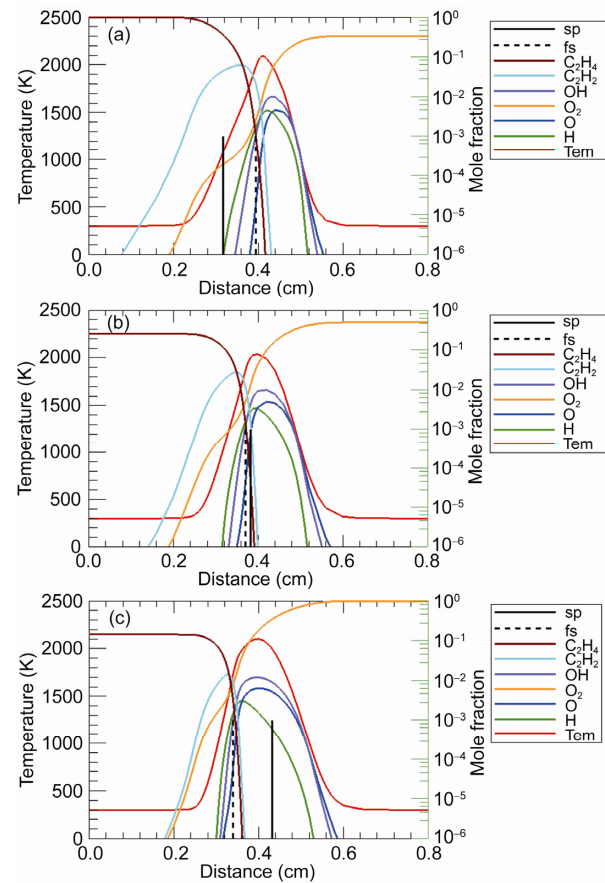


图 2 火焰 B 中滞止面和火焰面的相对位置以及主要组分摩尔分数及温度分布图
(a) 工况 B1; (b) 工况 B3; (c) 工况 B5

向氧化剂侧, 这更有利于碳黑粒子的氧化. 由于碳黑颗粒随流场迁移, 碳黑区里速度方向的改变可能会影响碳黑的成核, 增长和氧化.

碳黑的初生和成长与其在高温区的停留时间有很大关系^[46-48]. 从图 3 可以看出, 随着 Z_{st} 的增大, 气流在滞止面燃料侧的轴向速度不断地增大, 从而燃料在热解区及高温区的停留时间减少, PAHs 的形成和环的增长以及碳黑表面成长得到了抑制. 另一方面, 气流在滞止面氧化剂侧的轴向速度变小, 气体在氧化区停留时间增大, 这有利于碳黑前驱物以及碳黑粒子的氧化.

图 4 给出了不同化学计量混合分数 Z_{st} 下火焰 B 的热释放曲线的分布情况. 热释放曲线可以分为 3 个区域: 放热率为负值的燃料热解区, 最大峰值附近的第 1 氧化区和第 2 个峰值附近的第 2 氧化区. 从图 4 中我们可以看出, 随着化学计量混合分数的增加, 第 2 氧化区峰值逐渐消退. 此外, 热解区不断的变窄, 吸热峰值逐渐减少. 当 Z_{st} 大于 0.5791 (工况 B4)

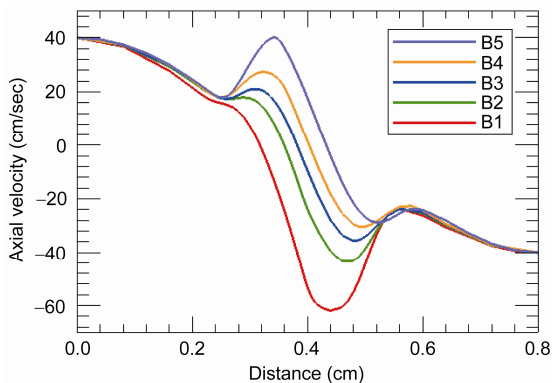


图 3 火焰 B 在不同化学计量混合分数下的轴向速度分布

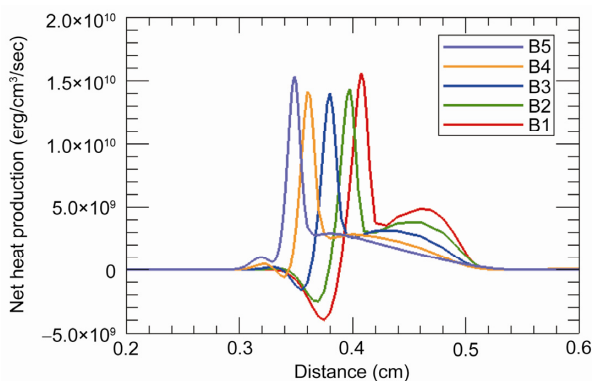
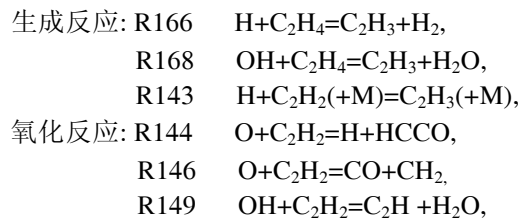


图 4 火焰 B 在不同化学计量混合分数下的热释放曲线

时, 看不出明显的热解区了, 放热曲线呈现单峰值的平滑曲线. 可见, 随着 Z_{st} 的增大, 燃料的热解得到一定的减弱.

图 5 分别显示了火焰 B 在不同化学计量混合分数 Z_{st} 下 C_2H_2 , H, O 和 OH 摩尔分数的分布情况. 从图 5 中可以看出, 随着 Z_{st} 的增大, C_2H_2 和 H 的最大摩尔分数不断降低, 同时 C_2H_2 的存在范围也不断地减小. O 和 OH 的最大值随着 Z_{st} 的增大也变大, 同时 O 和 OH 的范围也不断扩大, 并延伸到富燃料区.

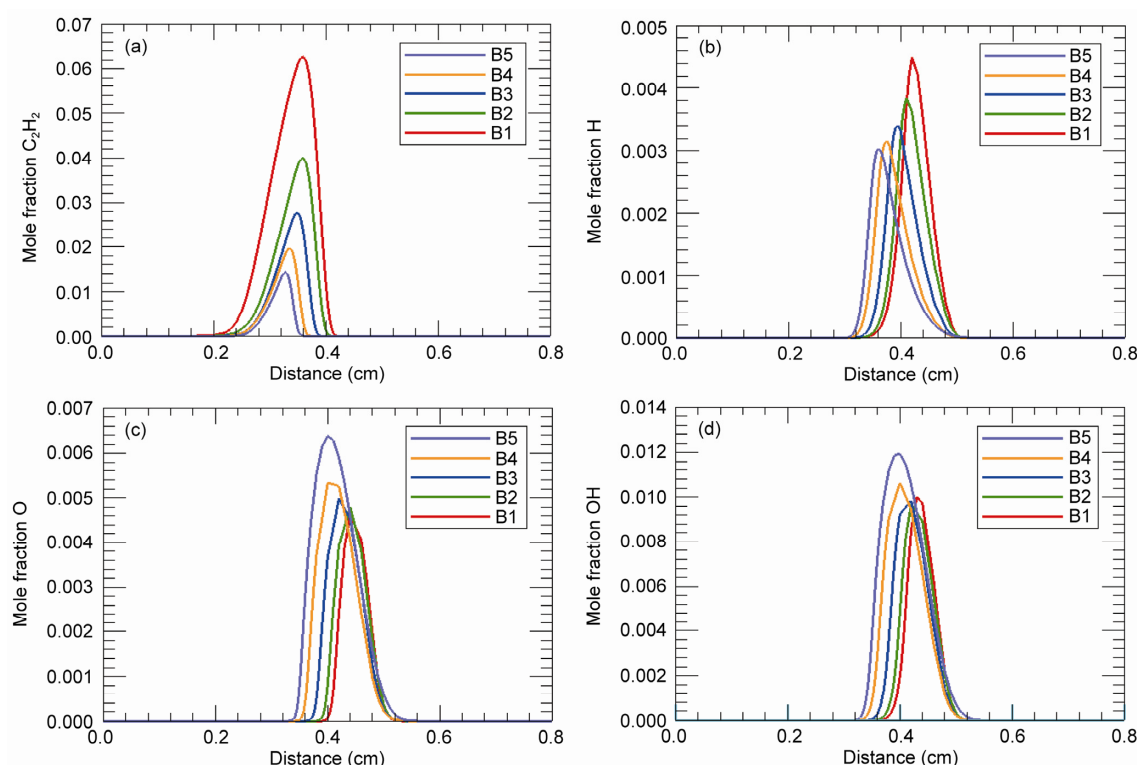
由 ROP(物质产生的速率)可知, 以下基元反应主导着 C_2H_2 的生成和氧化.



其中 C_2H_2 最主要的生成反应为 R143. 在热解区, 由于 OH 存在量较少, 而 H 通过反应 R166 消耗, 又通过反应 R143 产生, 所以 C_2H_4 的热解取决于 R166. 随着 Z_{st} 的增大, C_2H_4 的浓度降低, 反应 R166 的正向反应速率降低. 进而热解速率降低, 热解区变窄, C_2H_3 的生成量减少, 反应 R143 的逆向反应减弱, 从而 C_2H_2 的生成量减少.

H 的生成主要通过反应 R3 $OH+H_2=H+H_2O$, R50 $HCO+M=CO+H+M$ 和反应 R143 实现. 并且随着 Z_{st} 的增加, 这 3 个反应都逐渐减弱, 从而 H 总的生成量减少.

以火焰 B 为例, 对比图 2 中温度为 1300 K 时 C_2H_2 和 H 的摩尔分数, 当 $Z_{st}=0.0727$ 时, H 和 C_2H_2 的摩尔分数分别为 1.308×10^{-5} 和 5.558×10^{-2} ; 然而当 $Z_{st}=0.7506$ 时, H 和 C_2H_2 的摩尔分数分别为 1.432×10^{-4} 和 1.281×10^{-2} . 可以看出在碳黑初生区域, C_2H_2 的浓度降低了大约 4 倍, 这表明随着 Z_{st} 的增大, 燃料热解率降低, 碳黑的初生和成长可能得到抑制. 然而 H 的浓度提高了一个数量级, 由于 H 浓度的增大可以加速脱氢反应, 所以可能会增大碳黑的生成速率. 在对冲扩散火焰中, 碳黑粒子一旦生成, 初生的碳黑颗粒会在流场的推动下移向滞止面. 从图 2 中可以看出, Z_{st} 较小的火焰(如 B1), 滞止面附近存在大量的 C_2H_2 , 而在 Z_{st} 较大的火焰(如 B5), 滞止面附

图5 火焰B在不同化学计量混合分数下 C_2H_2 , H, O 及 OH 的摩尔分数分布(a) C_2H_2 ; (b) H; (c) O; (d) OH

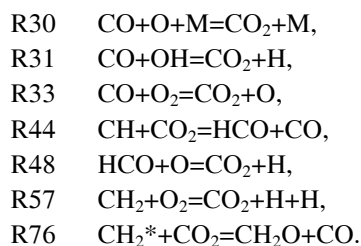
近存在大量的 OH 和 O. 进一步对比温度为 1300 K 时 O 和 OH 的摩尔分数, 随着 Z_{st} 的增大, 在碳黑初生的区域, O 和 OH 的浓度提高了至少两个数量级, 这表明, 即便有碳黑前驱物和初生的粒子形成, 它们也将很快被氧化.

2.2 O_2/CO_2 和 O_2/N_2 气氛下燃烧特性、火焰结构的比较分析

本小节将对比 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 下的燃烧特性及火焰结构对碳黑生成的影响. CO_2 的引入主要从以下 3 个方面影响碳黑的生成: 稀释效应、热效应和直接的化学反应作用. 本研究中, 火焰 A 和 B 具有相同的绝热火焰温度, 结果的差异主要是稀释效应和直接化学反应作用的叠加. 火焰 C 和 D 中 N_2 和 CO_2 的比例相同, 结果的差异主要是热效应和直接化学反应作用的累加. O_2/CO_2 气氛下的火焰 B 和 C 以及 O_2/N_2 气氛下的火焰 A 和 D, 其结果的差异主要是氧浓度增加的影响.

由于 CO_2 并不是完全惰性的, 所以 CO_2 的大量存在对碳黑形成过程中有关反应会产生影响. 通过

ROP 对 CO_2 生成/消耗反应速率进行分析, 发现影响 CO_2 生成/消耗的主要反应有



反应 R30, R33, R48, R57 和 R76 几乎平衡, 其净反应速率与 R31 和 R44 相比小了至少一个数量级. 当 CO_2 被从氧化剂侧引入燃料侧时, 在燃料侧反应 R31 的逆向反应得到加强, 在氧化剂侧反应 R31 的正向反应得到增强. CO_2 大量存在时, 通过反应 R31 会使燃料侧的 OH 和 H 的浓度发生变化, 从而影响碳黑的生成和氧化.

化学反应速率与温度密切相关, 火焰温度很大程度上影响了燃料的热解速率和碳黑成核生长的反应速率. 图 6 所示为火焰 A, B, C 和 D 在各自 5 种工况下温度峰值随 Z_{st} 的变化情况. 值得注意的是, 火焰 A 和 B 有相同的绝热火焰温度, 且其温度峰值相

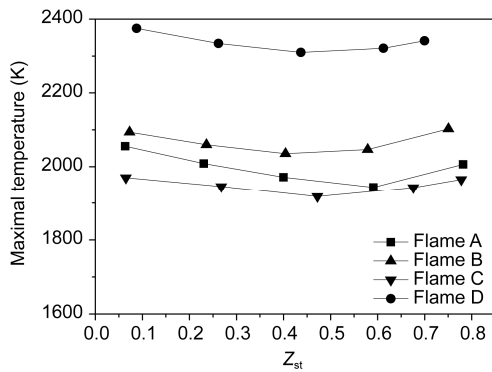


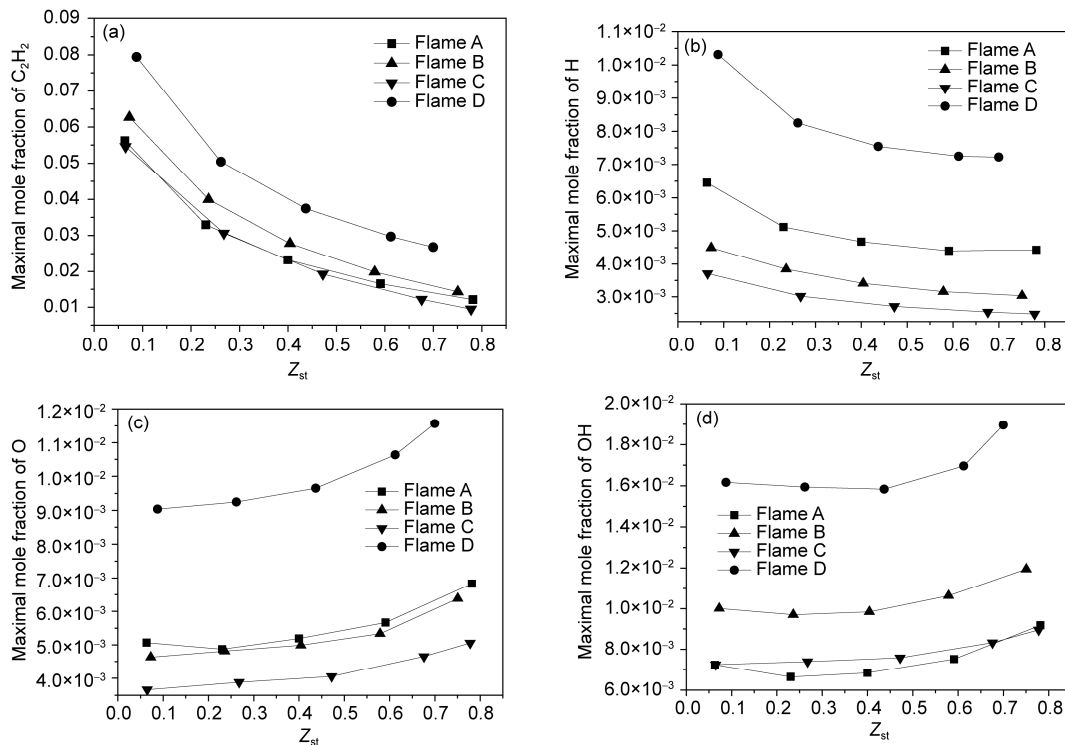
图 6 4 种火焰的温度峰值随化学计量混合分数的分布

差不多. 火焰 C 和 D 的温度峰值相差约 400 K, 这种温度的差异主要是热效应引起的, 因为 CO_2 的比热容比 N_2 大, CO_2 的加入降低了燃烧温度. O_2/CO_2 气氛下的火焰 B 和 C 温度峰值相差约 130 K, O_2/N_2 气氛下的火焰 A 和 D 温度峰值相差约 340 K. 氧浓度增加会使火焰温度升高.

图 7(a)和(b)分别显示了火焰 A, B, C 和 D 中 C_2H_2 和 H 最大摩尔分数随 Z_{st} 的分布情况. 火焰 A 与 B 相比, O_2/CO_2 气氛下 C_2H_2 的最大值比 O_2/N_2 下高了大约

10%. O_2/CO_2 下 H 的最大值比 O_2/N_2 下低了大约 43%, 这主要是因为 CO_2 大量存在的情况下, 反应 $\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$ 的逆向反应得到增强, H 的消耗量会增大, H 的降低可能会减弱脱氢反应. 火焰 C 与 D 相比, O_2/CO_2 下 C_2H_2 和 H 的最大摩尔分数比 O_2/N_2 气氛下的值在同一 Z_{st} 下分别小了 1~2 和 2~3 倍, C_2H_2 和 H 的降低是火焰温度降低和 CO_2 参与化学反应共同引起的. O_2/CO_2 气氛下的 B 和 C 相比, 氧气浓度增加, C_2H_2 和 H 的最大值分别变大了约 1.1 和 1.2 倍. O_2/N_2 气氛下的火焰 A 和 D 相比, 氧气浓度增加, C_2H_2 和 H 的最大值分别变大了约 1.4 和 1.6 倍.

图 7(c)和(d)分别显示了 O 和 OH 最大摩尔分数随 Z_{st} 的分布情况. 从图 7 中可以看出, 火焰 A 和 B 的温度相差不多, O_2/CO_2 气氛下 OH 比 O_2/N_2 气氛下的值高了约 1.4 倍. 这是由于在 CO_2 大量存在的情况下, 反应 $\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$ 的逆向反应得到增强. 但火焰 C 和 D 相比, O_2/CO_2 气氛下 O 和 OH 的最大摩尔分数分别小了约 2.5 和 2 倍. 这主要是火焰温度降低引起的. O_2/CO_2 气氛下的火焰 B 和 C 相比, 氧气浓度增加, O 和 OH 的最大值分别变大了约 1.3 和 1.4

图 7 4 种火焰中 C_2H_2 , H, O 及 OH 的最大摩尔分数随化学计量混合分数的变化情况
(a) C_2H_2 ; (b) H; (c) O; (d) OH

倍. O_2/N_2 气氛下的火焰 A 和 D 相比, 氧气浓度增加, O 和 OH 的最大值分别变大了约 1.8 倍和 2.2 倍.

2.3 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下 PAHs 和最大颗粒密度的比较分析

在层流扩散火焰中, 碳黑的数量是表面成长和氧化相互竞争的结果, 本节将结合最终的碳黑颗粒数量密度分析哪一个占了主导作用.

图 8 显示了 A1 和主要多环芳烃(A2, A3 和 A4) 的最大摩尔分数随 Z_{st} 的变化情况. 其中 A1 为苯(C_6H_6), A2 为萘($C_{10}H_8$), A3 为菲($C_{14}H_{10}$), A4 为芘($C_{16}H_{10}$). 对比火焰 A 和 B, A1, A2, A3 和 A4 的最大摩尔分数值在两种气氛下如此相近可能会使最终的碳黑生成量也比较接近. 对比火焰 C 和 D, A1, A2, A3 和 A4 的最大摩尔分数值在两种气氛下相差很大. Z_{st} 较小时这种差距更大, O_2/N_2 气氛下的值比 O_2/CO_2 下的值高出了 3~5 倍, 这更有利于碳黑的初生成核和表面成长. 对比 O_2/CO_2 气氛下的火焰 B 和 C, O_2 浓度的升高使主要 PAHs 的值有略微增加. 对比 O_2/N_2 气

氛下的火焰 A 和 D 中主要 PAHs 的值相差较大, O_2 浓度的升高使 PAHs 的生成量增加, 这更有利于碳黑的成核和表面成长.

图 9 显示了最大颗粒密度随 Z_{st} 的变化情况. 对于火焰 A 和 B, 一方面, O_2/CO_2 气氛下的火焰温度更高, 燃料热解速率增大, C_2H_2 和主要 PAHs 的浓度上升, 这有利于碳黑的初生和表面成长, 对碳黑生成有促进作用; 另一方面, 通过反应 $CO+OH=CO_2+H$, OH 浓度变大, H 浓度变小, 这会减速脱氢反应, 加速碳黑前驱物和初生颗粒的氧化, 对碳黑形成有抑制作用. 由图 9 可以看出, O_2/CO_2 气氛下最大颗粒密度和比 O_2/N_2 气氛下的值稍高一点, 这说明 O_2/CO_2 下表面成长占主导地位, 氧化占次要地位, 同时, 直接化学作用和稀释效应对最终碳黑生成量的影响较小.

火焰 C 和 D 相比, O_2/CO_2 气氛下碳黑的生成量明显降低. 从 2.2 和 2.3 节已经知道, O_2/CO_2 下 C_2H_2 , H, O, OH 和主要 PAHs 的摩尔分数都有所降低. C_2H_2 , H 和 PAHs 的降低会减速 HACA 过程以及碳黑的初生成核, 这对碳黑的形成有抑制作用, 而 O 和 OH 的

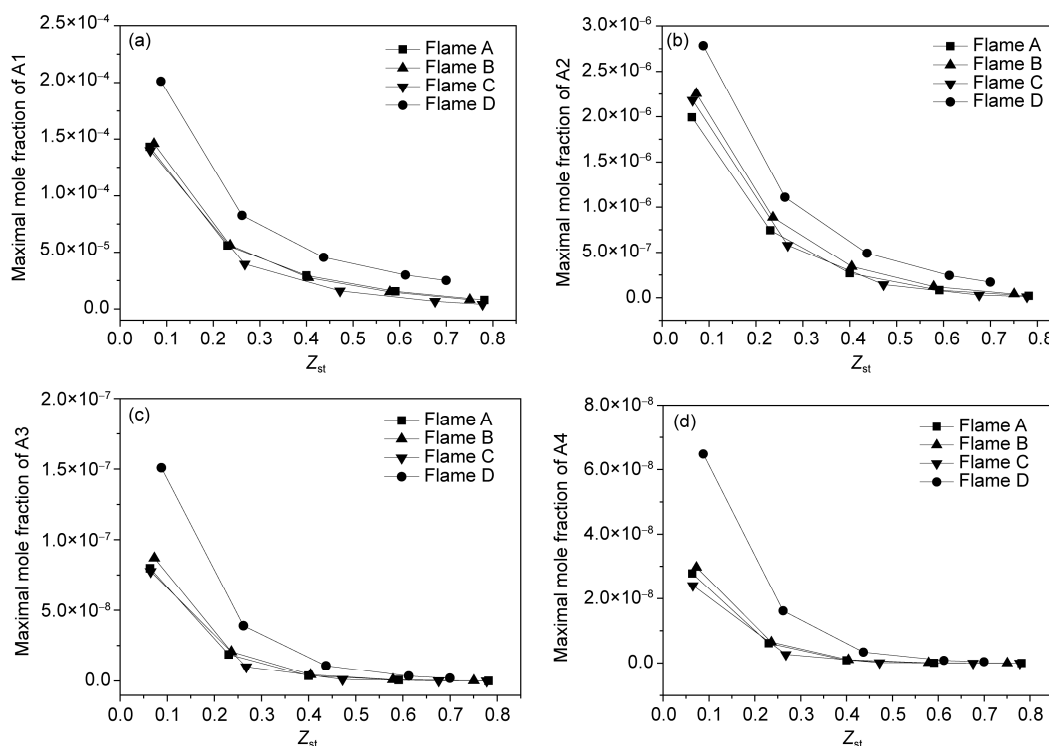


图 8 4 种火焰中 A1, A2, A3 和 A4 的最大摩尔分数随化学计量混合分数的变化情况
(a) A1(C_6H_6); (b) A2($C_{10}H_8$); (c) A3($C_{14}H_{10}$); (d) A4($C_{16}H_{10}$)

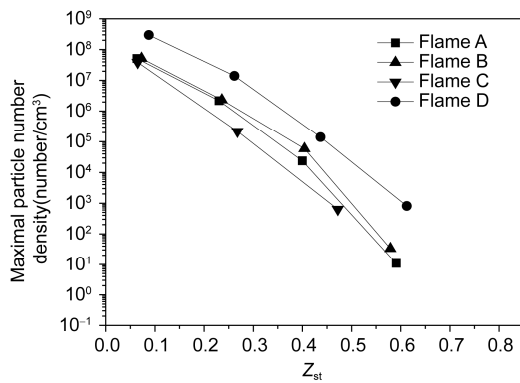


图9 4种火焰中最大颗粒密度随化学计量混合分数的变化情况

降低有利于碳黑的形成. 最终的结果显示, 在较小的 Z_{st} 时, 与 O_2/N_2 下的值相比, O_2/CO_2 气氛下最大颗粒密度下降了至少一个数量级. 这说明氧化占主导作用, 表面成长占次要位置, 并且热效应对最终碳黑的生成量影响较大.

火焰 B 和 C 以及火焰 A 和 D 相比, 无论是在 O_2/CO_2 还是在 O_2/N_2 下, 氧气浓度增加时, C_2H_2 , H, O, OH 和主要 PAHs 摩尔分数都有所升高, C_2H_2 , H 和主要 PAHs 的最大值变大, 这会加速 HACA 过程和碳黑表面增长, 可能会促进碳黑的生成, O 和 OH 的最大值变大, 这更有利于碳黑的氧化. 但最终的结果显示氧气浓度增加时碳黑生成量均变大, 这说明此时表面成长占主导作用, 氧化占次要位置.

3 结论

本文基于详细的化学反应机理和 HACA 碳黑生成模型, 在不同的化学计量混合分数下, 研究了 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛中乙烯对扩散火焰的燃烧特性及火焰结构对碳黑生成的影响. 结论如下.

3.1 O_2/CO_2 与 O_2/N_2 气氛下碳黑生成的共同点

1) 随着 Z_{st} 的增大, 滞止面移向氧化剂侧, 气流在滞止面燃料侧的轴向速度不断地增大, 停留时间变小, 在氧化剂侧的轴向速度不断地减小, 停留时间增大, 这对碳黑的形成有抑制作用.

2) 随着 Z_{st} 的增大, 降低了单位质量气体混合物中燃料的浓度, 燃料的热解速率下降, C_2H_2 的存在范围变窄, 碳黑初生区的 C_2H_2 摩尔浓度减小, 这对碳黑的生成有抑制作用. 此外, O 和 OH 的存在范围变宽, 在高温区的燃料侧存在大量的 O 和 OH, 这有利于碳黑前驱物和初生碳黑粒子的氧化.

3.2 O_2/CO_2 与 O_2/N_2 气氛下碳黑生成的不同点主要是热效应和化学效应引起的

1) 热效应: CO_2 比热容比 N_2 的比热容大, 引起 O_2/CO_2 气氛下火焰温度的显著下降. 这使得燃料的热解速率降低, C_2H_2 及 H 的浓度进一步下降; 同时, 与碳黑生成相关的反应的速率也降低, 从而对碳黑的生成有抑制作用.

2) 化学效应: CO_2 直接参与有关碳黑生成和氧化的反应($CO+OH=CO_2+H$). 当燃料侧存在大量 CO_2 时, 将使 H 浓度降低, OH 浓度增加, 抑制 HACA 过程, 而燃料侧 OH 的增加更有利于氧化碳黑前驱物 PAHs 和初生碳黑粒子, 对碳黑的形成有一定抑制作用.

3) 绝热火焰温度相同的火焰 A (O_2/N_2 气氛) 和火焰 B (O_2/CO_2 气氛), 其温度峰值相差不大, 两者的最大颗粒密度相近. 而火焰 C (O_2/CO_2 气氛) 和火焰 D (O_2/N_2 气氛) 的摩尔化学计量比相同, 其温度峰值相差较大, 且 O_2/CO_2 气氛下碳黑的最大颗粒密度下降了一个数量级. 这表明 CO_2 的热效应对碳黑生成量的影响更大.

参考文献

- Haynes B S, Wagner H G. Soot formation. Prog Energ Combust, 1981, 7: 229–273
- Al-Omari S-AB, Kawajiri K, Yonesawa T. Soot processes in a methane-fueled furnace and their impact on radiation heat transfer to furnace walls. Int J Heat Mass Tran, 2001, 44: 2567–2581
- 王皆腾, 祁海鹰, 李宇红, 等. 碳氢燃料在高温空气燃烧过程中的裂解和烟炱生成. 能源技术, 2001, 22: 221–225
- 鄂勇, 宋国利, 张颖, 等. 碳黑大气颗粒物的环境效应. 地球与环境, 2006, 34: 61–64
- Frenklach M, Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. Symp (Int) Combust, 1990, 23: 1559–1566
- Kennedy I M. Models of soot formation and oxidation. Prog Energ Combust, 1997, 23: 95–132
- Smooke M D, Long M B, Connelly B C, et al. Soot formation in laminar diffusion flames. Combust Flame, 2005, 143: 613–628
- 管诗骅, 高翔, 岑可法, 等. 燃烧过程中碳黑颗粒生成机理的研究进展. 能源工程, 2003, 3: 31–34
- 钟北京, 刘晓飞. 碳黑颗粒生长模型的初步研究. 工程热物理学报, 2004, 25: 894–896

- 10 蒋勇, 邱榕, 范维澄. 考虑详细化学和物理过程的碳氢预混火焰炭黑生成动力学模型及数值模拟. 燃烧科学与技术, 2005, 11: 218–223
- 11 Shaddix C R, Smyth K C. Laser-Induced Incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames. Combust Flame, 1996, 107: 418–452
- 12 王宇, 姚强, 何旭, 等. 用激光诱导可见光法测量电场影响下火焰碳烟颗粒浓度的分布变化. 中国电机工程学报, 2008, 28: 34–39
- 13 何旭, 马骁, 王建昕. 用激光诱导炽光法定量测量火焰中的碳烟浓度. 燃烧科学与技术, 2009, 15: 344–348
- 14 Snelling D R, Thomson K A, Smallwood G J, et al. Spectrally resolved measurement of flame radiation to determine soot temperature and concentration. AIAA J, 2002, 40: 1789–1795
- 15 Huang Q, Wang F, Liu D, et al. Reconstruction of soot temperature and volume fraction profiles of an asymmetric flame using stereoscopic tomography. Combust Flame, 2009, 156: 565–573
- 16 娄春, 孙亦鹏, 周怀春. 基于图像处理测量扩散火焰温度和碳黑浓度. 工程热物理学报, 2010, 31: 1595–1598
- 17 Thomson K A, Johnson M R, Snelling D R, et al. Diffuse-light two-dimensional line-of-sight attenuation for soot concentration measurements. Appl Optics, 2008, 47: 694–703
- 18 娄春, 陈辰, 孙亦鹏, 等. 碳氢火焰中碳黑检测方法评述. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 946–958
- 19 Stephen R T. 燃烧学导论: 概念与应用(第二版). 姚强, 李水清, 王宇. 北京: 清华大学出版社, 2009. 274–277
- 20 Richter H, Howard J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. Prog Energ Combust Sc, 2000, 26: 565–608
- 21 Charles S, McEnally, Lisa D, et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. Prog Energ Combust Sci, 2006, 32: 247–294
- 22 Jörg A, Henning B, Michael F. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons. Combust Flame, 2000, 121: 122–136
- 23 Frenklach M, Wang H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. In: Bockhorn H, ed. Soot Formation in Combustion: Mechanism and Models. Berlin: Springer, 1994. 165–192
- 24 Frenklach M, Harris S J. Aerosol dynamics modeling using the method of method of moments. J Colloid Interf Sci, 1987, 118: 252–261
- 25 P.B. Sunderland, G.M. Faeth. Soot formation in hydrocarbon/air laminar jet diffusion flames. Combust Flame, 1996, 105: 132–146
- 26 Lin K C, Sunderland P B, Faeth G M. Soot nucleation and growth in acetylene air laminar coflowing jet diffusion flames. Combust Flame, 1996, 104: 369–375
- 27 Atreya A, Hang C, Kim H K, et al. The effect of changes in the flame structure on the formation and destruction of soot and NOx in radiating diffusion flames. Symposium(International) on Combustion, 1996, 26: 2181–2189
- 28 Du J, Axelbaum R L. The effect of flame structure on soot-particle inception in diffusion flames. Combust Flame, 1995, 100: 367–375
- 29 Baukal C E. Oxygen-enhanced Combustion. Boca Raton, FL: CRC Press, 1998
- 30 Abraham B M, Asbury J G, Lynch E P, et al. Coal-oxygen process provides carbon dioxide for enhanced recovery. Oil Gas J, 1982, 80: 68–70
- 31 Law C K, Sung C J. Dominant chemistry and physical factors affecting NO formation and control in oxy-fuel burning. Symp (Int) Combust, 1998, 27: 1411–1418
- 32 郑楚光, 郑瑛, 李帆, 等. 温室效应及其控制对策. 北京: 中国电力出版社, 2001
- 33 Buhre B J P, Elliott L K, Sheng C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. Prog Energ Combust, 2005, 31: 283–307
- 34 刘忠, 宋蓄, 姚强, 等. O2/CO2 燃烧技术及其污染物生成与控制. 华北电力大学学报, 2007, 34: 82–88
- 35 Beltrame A, Porshnev P, Merchan W, et al. Soot and NO formation in methane-oxygen enhanced diffusion flames. Combust Flame, 2001, 124: 295–310
- 36 Cheng Z, Pitz R W, Bennett B A V, et al. Oxygen-enhanced high temperature laminar coflow flames. 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Fort Lauderdale, FL: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004. 3374–3384
- 37 Lee K, Megaridis C M, Zelepouga S, et al. Soot formation effects of oxygen concentration in the oxidizer stream of laminar coannular nonpremixed methane-air flames. Combust Flame, 2000, 121: 323–333
- 38 Skeen S A, Yablonsky G, Axelbaum R L. Characteristics of non-premixed oxygen-enhanced combustion: II. Flame structure effects on soot precursor kinetics resulting in soot-free flames. Combust Flame, 2010, 157: 1745–1752
- 39 冯耀勋, 赵黛青, 刘庆才, 等. 热辐射对富氧扩散燃烧火焰结构和氮氧化物生成的影响. 热能动力工程, 2005, 20: 275–279
- 40 Gülder O L. Effects of oxygen on soot formation in methane, propane, and n-butane diffusion flames. Combust Flame, 1995, 101: 302–310
- 41 Liu F S, Guo H S, Smallwood G J. The chemical effect of CO2 replacement of N2 in air on the burning velocity of CH4 and H2 premixed flames. Combust Flame, 2003, 133: 495–497
- 42 Oh K C, Shin H D. The effect of oxygen and carbon dioxide concentration on soot formation in non-premixed flames. Fuel, 2006, 85: 615–624
- 43 Lutz A E, Kee R J, Grcar J F, et al. OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames. Sandia National Laboratories, Livermore, Calif: Report SAND96-8243, 1997
- 44 Liu F S, Guo H S, F S, Smallwood G J, et al. The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene flame: Implications for soot and NOx formation. Combust Flame, 2001, 125: 778–787
- 45 Marr J A. PAH chemistry in a JET-stirred/Plug-flow reactor system. Dissertation of Doctoral Degree. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology 1993
- 46 Kumfer B M, Skeen S A, Axelbaum R L. Soot inception limits in laminar diffusion flames with application to oxy-fuel combustion. Combust Flame, 2008, 154: 546–556
- 47 Lin C K, Faeth G M. Effects of hydrodynamics on soot formation in laminar opposed-jet diffusion flames. J Propul Power, 1996, 12: 691–698
- 48 Du D X, Axelbaum R L, Law C K. The influence of carbon dioxide and oxygen as additives on soot formation in diffusion flames. Symp (Int) Combust, 1991, 23: 1501–1507