

## 丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性研究

田松杰, 任豪, 徐顺塔, 席礼阳, 涂垚杰, 刘豪\*

(华中科技大学 煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** MILD(Moderate or Intense Low-oxygen Dilution)燃烧是一种新型低氧稀释燃烧技术,能够同时实现低NO<sub>x</sub>和碳烟排放。基于化学动力学分析软件CHEMKIN-PRO中的对冲火焰模型,模拟研究了丙烷MILD燃烧方式下碳烟的生成路径及其与常规燃烧之间的差异,并考察了拉伸率(50-80s<sup>-1</sup>)和CO<sub>2</sub>稀释(0-60vol%)对丙烷MILD方式下碳烟生成路径的影响。结果表明:MILD燃烧方式下碳烟生成的主要路径是 $2C_3H_3 \Rightarrow A1$ 、 $A1+H(+M) \rightleftharpoons A1(+M)$ 、 $A1+CH_4 \rightleftharpoons A1+CH_3$ 、 $A1+C_2H_4 \rightleftharpoons A1+C_2H_3$ 、 $C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$ 和 $C_4H_5^{-2}+C_2H_2=A1+H$ ;与常规燃烧相比,MILD燃烧方式下 $2C_3H_3 \Rightarrow A1$ 和 $A1+H(+M) \rightleftharpoons A1(+M)$ 反应速率降低,减少了A1生成进而抑制了碳烟成核,最终导致碳烟峰值浓度降低了83.7%;相比之下,MILD燃烧方式下 $2C_3H_3 \Rightarrow A1$ 路径对碳烟生成的贡献率降低了7.7%,而 $C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$ 和 $C_4H_5^{-2}+C_2H_2=A1+H$ 路径的重要性明显上升;此外,MILD燃烧方式下碳烟峰值体积分数随拉伸率的增加呈现先升高后降低趋势,并且CO<sub>2</sub>稀释通过 $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$ 反应促进H消耗可进一步减少MILD燃烧方式下碳烟的生成。

**关键词:** MILD 燃烧; 常规燃烧; 丙烷; 碳烟; 拉伸率; CO<sub>2</sub> 稀释

中图分类号: 11-3676/TD

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2024)00-0000-00

## Soot formation characteristics during propane MILD combustion

TIAN Songjie, REN Hao, XU Shunta, XI Liyang, TU Yaojie, LIU Hao\*

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution) combustion is a novel low oxygen dilution combustion technology to achieve low NO<sub>x</sub> and soot emissions. Based on the opposed-flow jet diffusion flame model in CHEMKIN-PRO, the soot formation path in propane MILD combustion and their difference from those in propane conventional combustion was simulated, and the effects of strain rates (50-80s<sup>-1</sup>) and CO<sub>2</sub> dilution (0-60vol%) on the soot formation path during propane MILD combustion were investigated. The results show that, the main paths of soot formation in MILD combustion are  $2C_3H_3 \Rightarrow A1$ ,  $A1+H(+M) \rightleftharpoons A1(+M)$ ,  $A1+CH_4 \rightleftharpoons A1+CH_3$ ,  $A1+C_2H_4 \rightleftharpoons A1+C_2H_3$ ,  $C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$  and  $C_4H_5^{-2}+C_2H_2=A1+H$ ; Compared with conventional combustion, the reaction rates of  $2C_3H_3 \Rightarrow A1$  and  $A1+H(+M) \rightleftharpoons A1(+M)$  in MILD combustion decreased, which reduced the generation of A1 and inhibited the nucleation of soot, and finally led to a decrease of 83.7% in the peak concentration of soot. In contrast, the relative contribution of the  $2C_3H_3 \Rightarrow A1$  path to soot generation decreased by 7.7% in MILD combustion, while the importance of the  $C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$  and  $C_4H_5^{-2}+C_2H_2=A1+H$  paths increased significantly. In addition, the peak volume fraction of soot in MILD combustion showed a

收稿日期: 2024-\*\*-\*\* 责任编辑:

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.: 52376112) .

作者简介: 田松杰 (2000.05), 男, 山西晋城人, 硕士, 研究方向: 无焰燃烧、工业炉窑节能减排。E-mail: tiansongjie@hust.edu.cn

通讯作者: 刘豪 (1978.11), 男, 湖北襄阳人, 研究员, 研究方向: 无焰燃烧、工业炉窑节能减排。E-mail: liuhao@hust.edu.cn

trend to increase first and then decrease with the increase in strain rates, and CO<sub>2</sub> dilution promoted H consumption through CO+OH $\rightleftharpoons$ CO<sub>2</sub>+H, which further reduced the formation of soot in MILD combustion.

Key words: MILD combustion; Conventional combustion; Propane; Soot; Strain rates; CO<sub>2</sub> dilution

## 0 引 言

作为高品质、清洁、高效的低碳能源，丙烷已成为中国经济发展历程中最具有需求潜力的重要能源之一<sup>[1]</sup>，同时将在我国实现“碳达峰、碳中和”目标中发挥重要作用。然而，低碳烷烃是化工等污染源排放的主要挥发有机化合物之一<sup>[2]</sup>，丙烷作为液化石油气和天然气的主要成分之一，在热解或者不完全燃烧会产生微小的碳烟颗粒（Soot），不仅影响了燃料热释放效率，还会对人体健康和生态环境造成极大危害，它不仅对人体的致畸率和致癌率有极强的影响<sup>[3]</sup>，还是PM2.5的重要来源，同时会使气温升高影响气候变化<sup>[4]</sup>。因此，亟需发展一种能够从源头控制碳烟生成和排放的新型燃烧技术。

MILD（Moderate or Intense Low-oxygen Dilution）燃烧是低氧稀释条件下的一种温和燃烧方式，因其燃烧温和、整体温度分布均匀且污染物排放低等优势被广泛关注<sup>[5]</sup>。Cavaliere 和 de Joannon 等人<sup>[6]</sup>指出碳烟的生成对温度和氧浓度非常敏感，并且温度和氧浓度的降低会抑制碳烟生成<sup>[7]</sup>。Ye 等人<sup>[8]</sup>开展了乙醇 MILD 燃烧实验研究，发现 MILD 燃烧方式下难以观测到碳烟颗粒的形成。Effuggi 等人<sup>[9]</sup>实验研究了天然气和沼气 MILD 燃烧方式下碳烟的排放特性，发现在富燃条件（当量比 $\Phi=1.25$ ）下碳烟排放达到 140 mg/m<sup>3</sup>，其中 8 种多环芳香烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）的总浓度为 16 mg/m<sup>3</sup>。在 200 kW 燃烧炉，Krishnamurthy 等人<sup>[10]</sup>实验测试了常规燃烧和 MILD 燃烧方式下炉内碳烟前驱物（如 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）的浓度分布，发现常规燃烧切换为 MILD 燃烧时，炉内乙炔、乙烯生成浓度显著降低，意味着 MILD 燃烧方式下碳烟生成受到了抑制。

尽管已有研究<sup>[10]</sup>关注了丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟的形成，但多是集中在 MILD 燃烧方式下碳烟的排放特性方面，而对丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成路径及其与常规燃烧之间的异同尚未研究，更不用说火焰拉伸率和 CO<sub>2</sub> 稀释等因素的影响规律。

基于此，本文采用化学动力学分析 CHEMKIN-PRO 软件中对冲火焰模型，开展丙烷 MILD 燃烧碳烟生成特性研究，比较分析常规燃烧和 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性之间的差异，

并考察拉伸率和 CO<sub>2</sub> 稀释对 MILD 燃烧方式下碳烟生成路径的影响。

## 1 计算方法和条件

### 1.1 计算模型和工况

本文采用 CHEMKIN-PRO 软件进行模拟计算，对冲火焰模型已经被广泛用于碳烟生成特性<sup>[11, 12]</sup>研究，因为与预混火焰相比，扩散火焰有更明显的碳烟生成倾向，对冲扩散火焰的流场具有准一维的特性（其结构如图 1 所示），火焰工况易于控制，并且火焰流场边界条件相对简单；同时，对冲火焰还可以模拟 MILD 燃烧过程<sup>[13, 14]</sup>。因此本章以对冲扩散火焰为数值模拟研究对象。

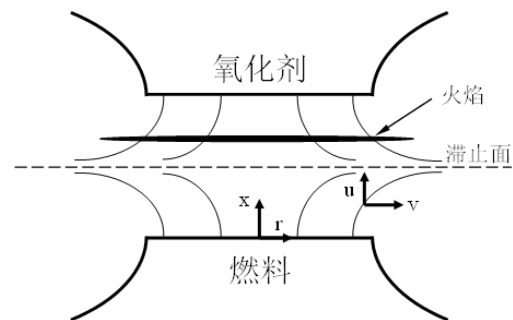


图 1 对冲扩散火焰模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of the opposed-flow jet diffusion flame model

表 1 给出了丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性研究的计算工况。燃料为纯丙烷，燃料进口温度为 300 K，两个喷嘴间距选取为 1.5 cm。为了揭示 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性及其与常规燃烧之间的差异，表 1 中设置了工况 1 和 2，需要指出的是，根据 Cavaliere 和 de Joannon 等人<sup>[6]</sup>给出的基于入口温度和温升的 MILD 燃烧判定标准，工况 1 的燃烧状态属于常规燃烧范畴，工况 2~6 的燃烧状态属于 MILD 燃烧范畴。其中，工况 1 的氧化剂侧采用未稀释的常温空气以实现常规燃烧状态，工况 2~6 的氧化剂侧则采用高温稀释空气来实现 MILD 燃烧状态。

工况 2 和 3 主要为了考察拉伸率对丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成的影响，其中拉伸率  $a_s$  的定义式<sup>[15]</sup>为：

$$a_s = \frac{2V_o}{L} \left( 1 + \frac{V_F}{V_o} \sqrt{\frac{\rho_F}{\rho_o}} \right)$$

式中，下标“F”和“O”分别表示燃料侧参数和

氧化剂侧参数， $V$  表示边界输入速度， $\rho$  表示气流的密度， $L$  表示燃料出口和氧化剂出口之间的距离。为了将火焰滞止面控制在燃料和氧化剂对冲流的中心，控制燃料侧与氧化剂侧动量相同，保证反应物充分燃烧，此时拉伸率  $a_s$  的定义式可化简为<sup>[16, 17]</sup>：

$$a_s = \frac{4V_o}{L}$$

此时拉伸率仅为氧化剂射流速度的单一变量函数，

这种做法已经被广泛采用于研究拉伸率的影响，如 Quadarella 和 Richter 等人<sup>[16, 17]</sup>的研究。

工况 2 和 4~6 主要研究氧化剂端  $\text{CO}_2$  稀释后的物理化学效应对于碳烟生成的影响，其中  $\text{FCO}_2$  和  $\text{FN}_2$  分别表示假想二氧化碳和假想氮气，假想稀释组分  $\text{FCO}_2$  和  $\text{FN}_2$  不参与任何化学反应，其比热容等热力学性质与实际的  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  完全一致。假想氮气与假想二氧化碳之间的差异表现了二氧化碳物理效应的影响，而  $\text{FN}_2$  与  $\text{N}_2$  以及  $\text{FCO}_2$  与  $\text{CO}_2$  间的差异分别表现了氮气和二氧化碳参与反应的化学效应的影响。

表 1 常规和 MILD 燃烧方式下丙烷对冲火焰的计算工况

Table.1 Calculating conditions of propane opposed-jet flow flames in conventional and MILD combustion

工况	氧化剂端组分(%)		燃料温度(K) $T_{\text{Fuel}}$	燃料入口速度 ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	氧化剂温度(K) $T_{\text{Oxidizer}}$	氧化剂入口速度 ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	拉伸率 $a_s(\text{s}^{-1})$
	$X_{\text{O}_2}$	$X_{\text{N}_2}$					
1	21	79	300	12.14	300	15	50
2	7	93	300	7.52	1200	18.75	50
3	7	93	300	9.02/10.52/12.03	1200	22.5/26.25/30	60/70/80
4	7	20/40/60( $X_{\text{FN}_2}$ )	300	7.52	1200	18.75	50
5	7	20/40/60( $X_{\text{CO}_2}$ )	300	7.93/8.32/8.70	1200	18.75	50
6	7	20/40/60( $X_{\text{FCO}_2}$ )	300	7.93/8.32/8.70	1200	18.75	50

注：表中  $X_{\text{O}_2}$ 、 $X_{\text{N}_2}$ 、 $X_{\text{FN}_2}$ 、 $X_{\text{CO}_2}$  和  $X_{\text{FCO}_2}$  分别为模拟过程中  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{FN}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{FCO}_2$  的浓度，其中工况 4~6 分别替换了 20%、40%和 60%的  $\text{FN}_2$ 、 $\text{FCO}_2$  和  $\text{FCO}_2$ 。

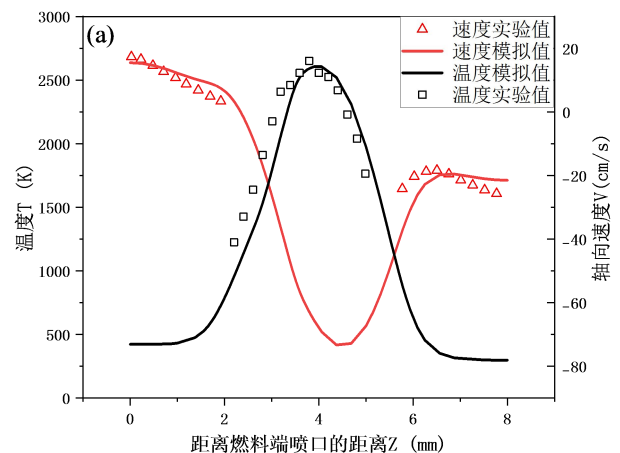
## 1.2 动力学机理选择及验证

碳烟颗粒经大量研究表明是通过 PAH 聚合而形成的<sup>[18-20]</sup>，过程主要有气相先驱物形成、初生成核、表面生长和碳烟氧化四个步骤<sup>[12, 21]</sup>，目前常用的碳烟成核后表面生长和氧化机理由 Frenklach 等人<sup>[21-23]</sup>建立，之后 Wang 等人<sup>[24]</sup>以 KM2 机理为气相反应基础进行了碳烟模型的补充完善，被广泛应用。本研究详细燃烧反应机理包含 KAUST-PAH-Mech2 (KM2)气相反应机理和碳烟模型两部分，其中碳烟模型使用 Wang 等人<sup>[25]</sup>提出的详细碳烟模型，模型包含碳烟成核反应，修改更新的 HACA (H-Abstraction- $\text{C}_2\text{H}_2$ -Addition，即由 Frenklach 等人<sup>[26, 27]</sup>提出的脱氢加乙炔机制) 生长机制、碳烟表面 PAH 的物理凝聚、颗粒物之间凝并以及碳烟氧化过程的反应，最终形成了含 284 种组分 2166 步基元反应的详细反应机理。

为了验证机理和模型的准确性，图 2 (a) 给出了丙烷对冲扩散火焰温度和轴向速度模拟值与实验值对比，图 2 (b) 给出了  $\text{CO}_2$  摩尔分数模拟值与实验值对比，(a) 与 (b) 工况中燃料为纯丙烷，出口速度为 17.7  $\text{cm/s}$ ，出口温度 423K，氧化剂由 35%  $\text{O}_2$ 、23%  $\text{N}_2$  和 42% Ar 组成，出口速度为 26.9  $\text{cm/s}$ ，出口温度 298K；图 2 (c) 给出

了火焰中碳烟体积分数模拟值与实验值对比，工况中燃料为纯丙烷，氧化剂由 35%  $\text{O}_2$  和 65%  $\text{N}_2$  组成，两端喷嘴出口速度均为 17  $\text{cm/s}$ ，出口温度均为 298 K。

从图中可以看出，模拟预测值与实验值整体有较好的吻合性。丙烷火焰近燃料端  $\text{CO}_2$  摩尔分数相对实验结果偏低，碳烟体积分数的峰值相对实验结果偏高，但是整体预测在可接受的范围内，说明了构建的碳烟详细燃烧反应机理的合理性和可靠性。



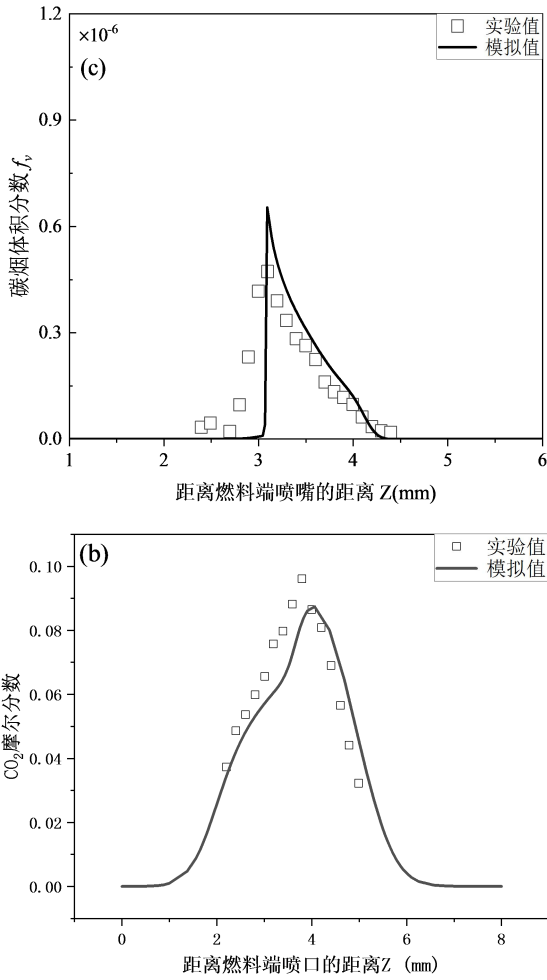


图2 丙烷对冲扩散火焰实验值与模拟值对比: (a) 火焰温度、轴向速度<sup>[28]</sup> (b) 火焰 CO<sub>2</sub> 摩尔分数<sup>[28]</sup> (c) 碳烟体积分数<sup>[29, 30]</sup>

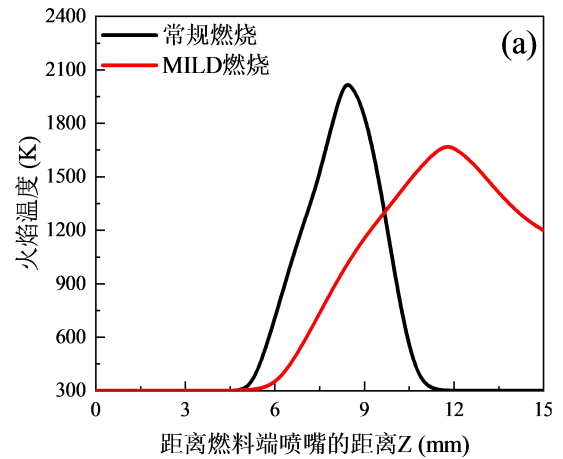
Fig.2 Comparison of experimental and simulated values of propane opposed-jet flow diffusion flame: (a) Flame temperature, Axial velocity<sup>[28]</sup> (b) Flame CO<sub>2</sub> molar fraction<sup>[28]</sup> (c) Soot volume fraction<sup>[29, 30]</sup>

## 2 结果与讨论

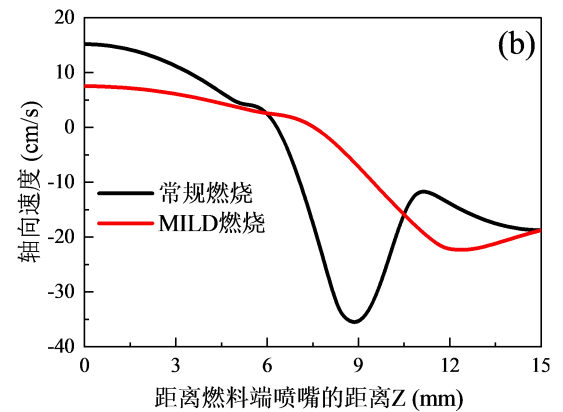
### 2.1 丙烷常规燃烧和 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性

图 3 (a) 和 (b) 分别展示了工况 1 丙烷常规燃烧和工况 2 MILD 燃烧的轴向温度和速度分布, 可以反映常规燃烧和 MILD 燃烧火焰面和气相滞止面的位置分布。图 3 (a) 可知, 常规燃烧的火焰的峰值温度为 2016 K, MILD 燃烧下的峰值温度为 1668 K, MILD 燃烧峰值温度降低约 348K, 但其反应区间明显扩大, 温度变化梯度更小, 燃烧更均匀; 因 MILD 燃烧工况下的氧化剂出口温度

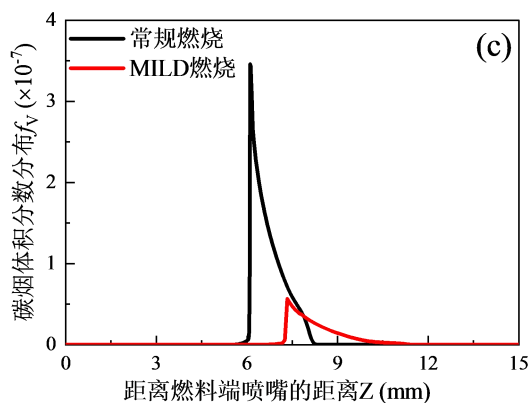
高, 火焰面向氧化剂侧发生约 3.3mm 的偏移。图 3 (b) 可以看出, 常规燃烧火焰滞止面位于 6.3mm 附近, MILD 燃烧方式下滞止面位于 7.5mm 附近, 因火焰峰面远离滞止面所处位置的燃料出口侧, 导致气流速度非单调变化, 常规燃烧方式轴向速度出现两次急剧变化, 而 MILD 燃烧方式轴向速度变化相比较为平缓, 但两者最大轴向速度发生在火焰温度峰值附近, 主要原因是高温导致烟气密度变小, 故轴向速度变大, 在图中表现出谷底现象。图 3 (c) 给出了丙烷常规燃烧和 MILD 燃烧的碳烟体积分数  $f_v$  分布曲线, 碳烟在燃料侧 6mm 附近开始生成, 此空间存在大量的碳烟前驱物, 在这个过程中通过表面质量生长反应与颗粒物之间凝结, 但碳烟颗粒扩散性较差很难穿透滞止面, 导致火焰滞止面处的碳烟体积分数  $f_v$  急剧下降, 最终曲线呈楔形分布, 表现为典型的碳烟生成 (SF) 火焰<sup>[12]</sup>。与常规燃烧相比, 碳烟体积分数的峰值  $f_{v,max}$  由  $3.5 \times 10^{-7}$  降至  $5.7 \times 10^{-8}$ , 降低了 83.7%。



(a) 火焰温度分布



(b) 轴向速度分布



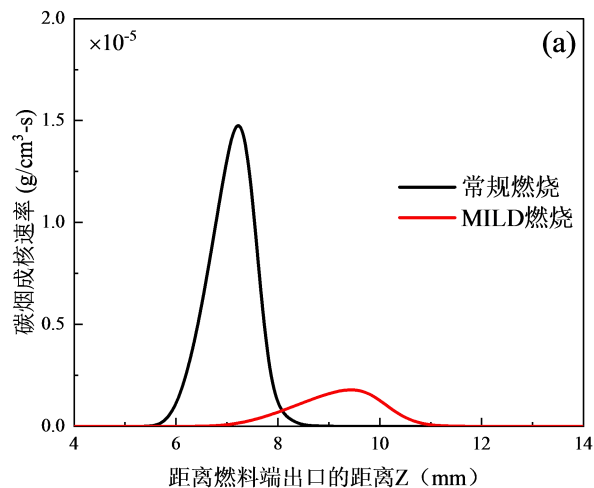
(c)碳烟体积分数分布

图3 常规和MILD燃烧方式下温度、轴向速度、碳烟体积分数的分布

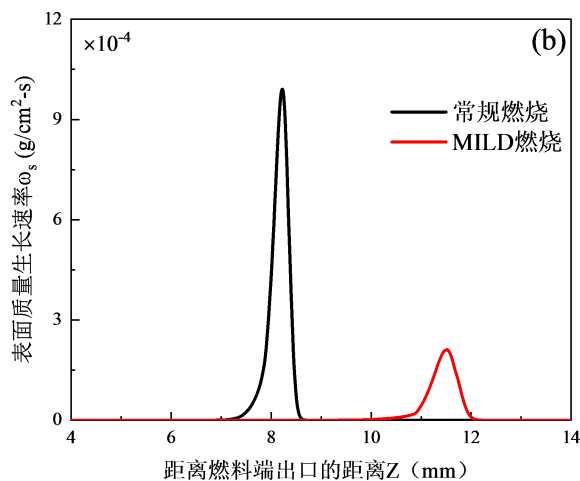
Fig.3 Profiles of temperature, axial velocity, and soot volume fraction in conventional and MILD combustion

图4给出了丙烷常规和MILD燃烧方式下的碳烟演化生成速率曲线,可以看出两种燃烧方式下,碳烟的成核速率在同一个数量级,但是碳烟成核速率从  $1.47 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$  降至  $0.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$ , 单位面积 HACA 表面质量生长速率  $\omega_s$  从  $9.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  降至  $2.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ , 最终导致了碳烟峰值体积分数相差7倍。MILD燃烧方式抑制了碳烟成核速率,最终抑制碳烟的生成。

图4(a)和(b)给出了丙烷不同燃烧方式下碳烟成核速率和表面质量生长速率。可以看出,常规燃烧方式下碳烟成核速率约  $1.47 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$ , 而MILD燃烧方式下则显著降低至  $0.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$ , 单位面积 HACA 表面质量生长速率  $\omega_s$  峰值均出现在火焰锋面位置附近,从常规燃烧的  $9.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  降至MILD燃烧下的  $2.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ , 最终导致了碳烟峰值体积分数相差7倍。MILD燃烧方式通过抑制碳烟成核速率,最终抑制碳烟的生成。



(a)碳烟成核速率

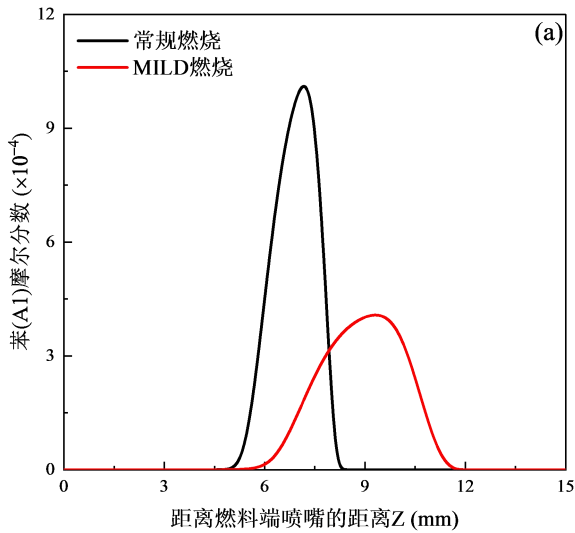


(b)表面质量生长速率

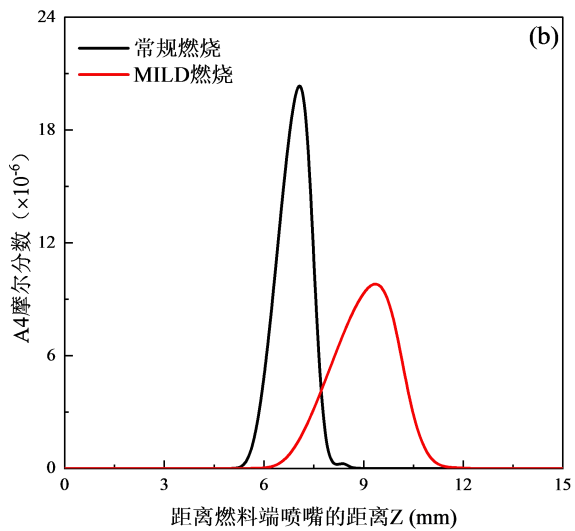
图4 常规和MILD燃烧方式下碳烟的形成速率

Fig.4 Soot formation rates in conventional and MILD combustion

图5(a)和(b)分别给出了常规和MILD燃烧方式下苯(A1)和芘(A4)的浓度分布,可以发现,在相同的燃烧方式下A1和A4的浓度数量级有一定的差距,但两者的分布较为相似,并且MILD燃烧下A1和A4浓度明显低于常规燃烧,意味着MILD燃烧方式PAH的形成受到了显著的抑制。值得一提的是,尽管文中没有呈现更大PAH的浓度分布,但实际上随着多环芳香烃环数的增加,MILD燃烧相对于常规燃烧的PAH浓度相差会更大。



(a) A1 摩尔分数



(b) A4 摩尔分数

图5 常规和 MILD 燃烧方式下 A1 和 A4 浓度分布

Fig.5 Profiles of A1 and A4 concentrations in conventional and MILD combustion

进一步对丙烷常规燃烧和 MILD 燃烧方式下苯 (A1) 的生成速率 (ROP) 进行分析, 其中, 影响 A1 净生成区主要来源的基元反应如表 2 所示。同时, 图 6 给出了不同基元反应对 A1 生成的相对贡献率。可以看出, 与常规燃烧相比, 丙烷 MILD 燃烧方式下反应 (R3-1):  $2C_3H_3 \Rightarrow A1$ 、反应 (R3-2):  $A1+H(+M) \rightleftharpoons A1(+M)$  和反应 (R3-4):  $A1+C_2H_4 \rightleftharpoons A1+C_2H_3$  对苯的生成的相对贡献占比下降, 但是反应 (R3-5):  $C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$  和反应 (R3-6):  $C_4H_5^2+C_2H_2=A1+H$  的相对贡献占比分别提高了 5.36% 和 7.59%。常规燃烧方式下反应 (R3-6):  $C_4H_5^2+C_2H_2=A1+H$  在苯主要反应的占比不足 0.1%, 其重要性几乎可以忽略, 而 MILD 燃烧方式下该反

应对 A1 的生成起到了一定作用。

总的来说, 与常规燃烧相比, MILD 燃烧方式下碳烟生成速率明显下降, 其主要通过抑制碳烟成核速率和表面质量生长速率来实现; 同时 MILD 燃烧方式下, 碳烟生成反应区明显扩大。

表 2 丙烷对冲火焰中 A1 生成主要基元反应

Table.2 The main elementary reaction of A1 in propane hedging flame

基元反应	序号
$2C_3H_3 \Rightarrow A1$	(R3-1)
$A1+H(+M) \rightleftharpoons A1(+M)$	(R3-2)
$A1+CH_4 \rightleftharpoons A1+CH_3$	(R3-3)
$A1+C_2H_4 \rightleftharpoons A1+C_2H_3$	(R3-4)
$C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$	(R3-5)
$C_4H_5^2+C_2H_2=A1+H$	(R3-6)

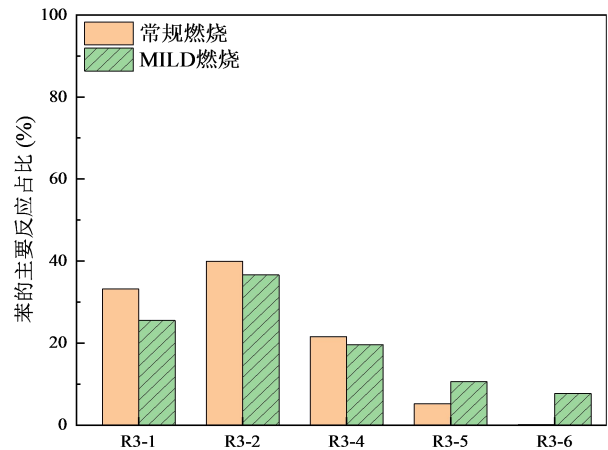


图 6 常规和 MILD 燃烧方式下主要反应对 A1 生成的相对贡献率

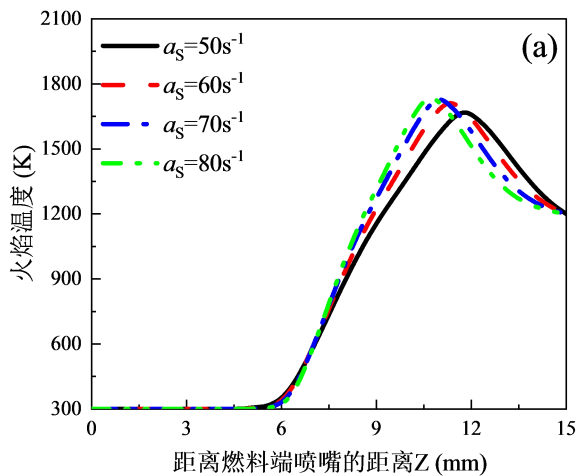
Fig.6 Relative contribution of main reactions to A1 formation in conventional and MILD combustion

## 2.2 不同因素对丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性的影响

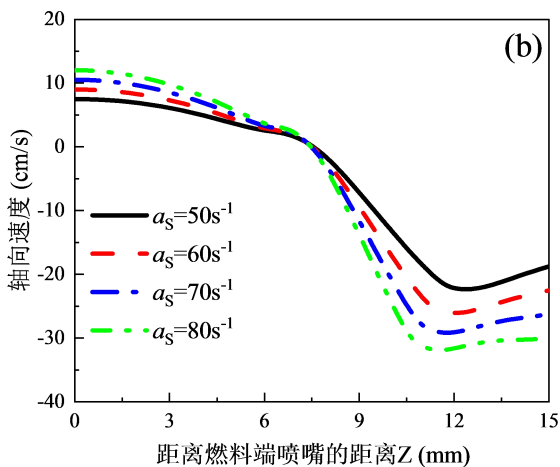
### 2.2.1 拉伸率的影响

为考察拉伸率对于丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟的生成的影响, 选择工况 2 和工况 3 进行计算分析。图 7 (a) 和 (b) 分别给出了丙烷 MILD 燃烧下的轴向温度和速度分布, 可以看出, 随着拉伸率从  $50s^{-1}$  增加到  $80s^{-1}$ , 火焰峰值温度有所增加。当拉伸率分别为  $50s^{-1}$ 、 $60s^{-1}$ 、 $70s^{-1}$  和  $80s^{-1}$  时, 峰值温度依次为 1668K、1711K、1728K 和 1735K, 可见峰值温度的增加趋势逐渐减缓, 同时火焰面向燃料侧有约 1mm 的移动, 气相滞止面未发生明显移动。图 7 (c) 为碳烟体积分数的分布曲线, 碳烟峰值体积分数  $f_{V,max}$  随拉伸率先升高后降低, 依次为  $5.7 \times 10^{-8}$ 、 $6.2 \times 10^{-8}$ 、 $4.8 \times 10^{-8}$  和

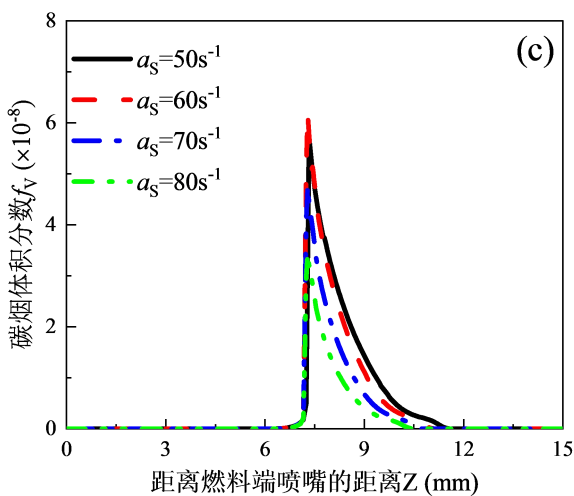
$3.5 \times 10^{-8}$ ，意味着拉伸率变化将影响碳烟生成特性。



(a) 火焰温度



(b) 轴向速度



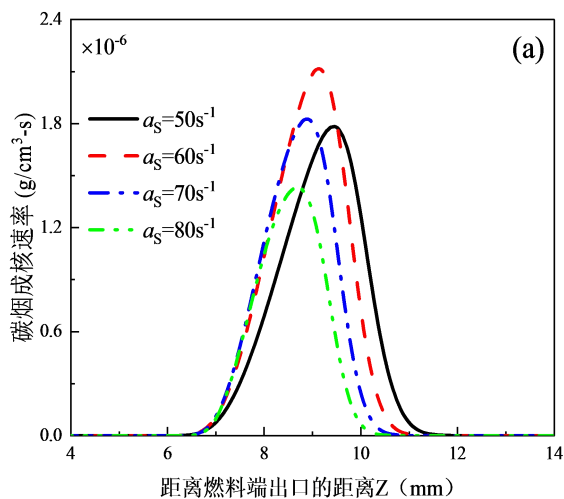
(c) 碳烟体积分数

图 7 变化拉伸率时 MILD 燃烧方式下温度、轴向速度、碳烟体积分数分布

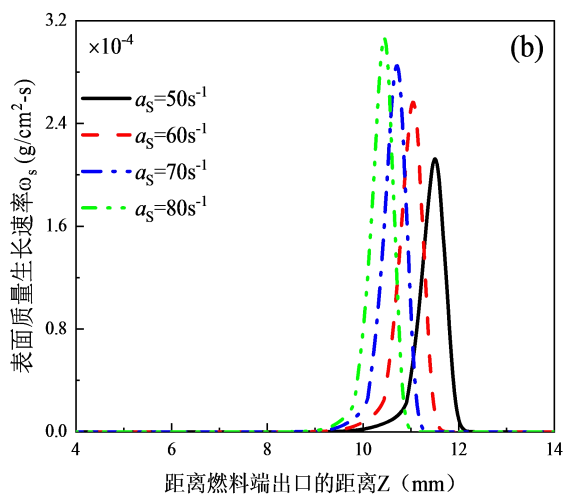
Fig.7 Profiles of temperature, axial velocity and soot volume

fraction in MILD combustion at various strain rates

图 8 给出了不同拉伸率下丙烷对冲火焰 MILD 燃烧碳烟演化生成速率曲线。从图中可以看出，随着拉伸率的升高，碳烟的成核速率先升高后降低，当拉伸率  $a_s=60 \text{ s}^{-1}$  时，成核速率的峰值上升了 18.6%；单位面积 HACA 表面质量生长速率  $\omega_s$  峰值随拉伸率升高而单调升高，与火焰峰值温度的变化趋势一致，但是该变化趋势与碳烟成核速率的变化趋势呈现出明显的不同。在碳烟的生成过程中碳烟的成核速率和表面质量生长速率都发挥着重要作用，虽然单位面积 HACA 表面质量生长速率  $\omega_s$  随拉伸率升高单调增加，但是碳烟成核速率呈现先升高后降低的趋势导致碳烟数量的先增加后减少，从而使得碳烟体积分数  $f_v$  先升高后降低。



(a) 碳烟成核速率



(b) 表面质量生长速率

图 8 变化拉伸率时 MILD 燃烧方式下碳烟的生成演化速率

Fig.8 Soot formation rate in MILD combustion at various strain rates

rates

图 9 给出了不同拉伸率下丙烷 MILD 燃烧火

焰中  $C_2H_2$ 、 $C_3H_3$ 、A1 和 A4 的浓度分布曲线，在所研究的参数范围内， $C_2H_2$  与  $C_3H_3$  的峰值浓度随着拉伸率升高不断增加，由于两者均直接参与碳烟颗粒的表面生长过程，因此这种变化趋势与单位面积 HACA 表面质量生长速率  $\omega_s$  的变化趋势一致。随着拉伸率的升高，A1 与 A4 的峰值浓度先升高

后降低，其他如 A7 等 PAH 浓度的变化趋势也是相似的。分子量大于 A4 的 PAH 的生长主要通过 HACA 反应进行表面生长，但是 PAH 浓度与  $C_2H_2$  浓度变化趋势明显有所不同。由于 A4 直接参与碳烟成核过程，因此导致碳烟成核速率的先增加后减少，最终导致碳烟体积分数  $f_v$  的先增加后减少。

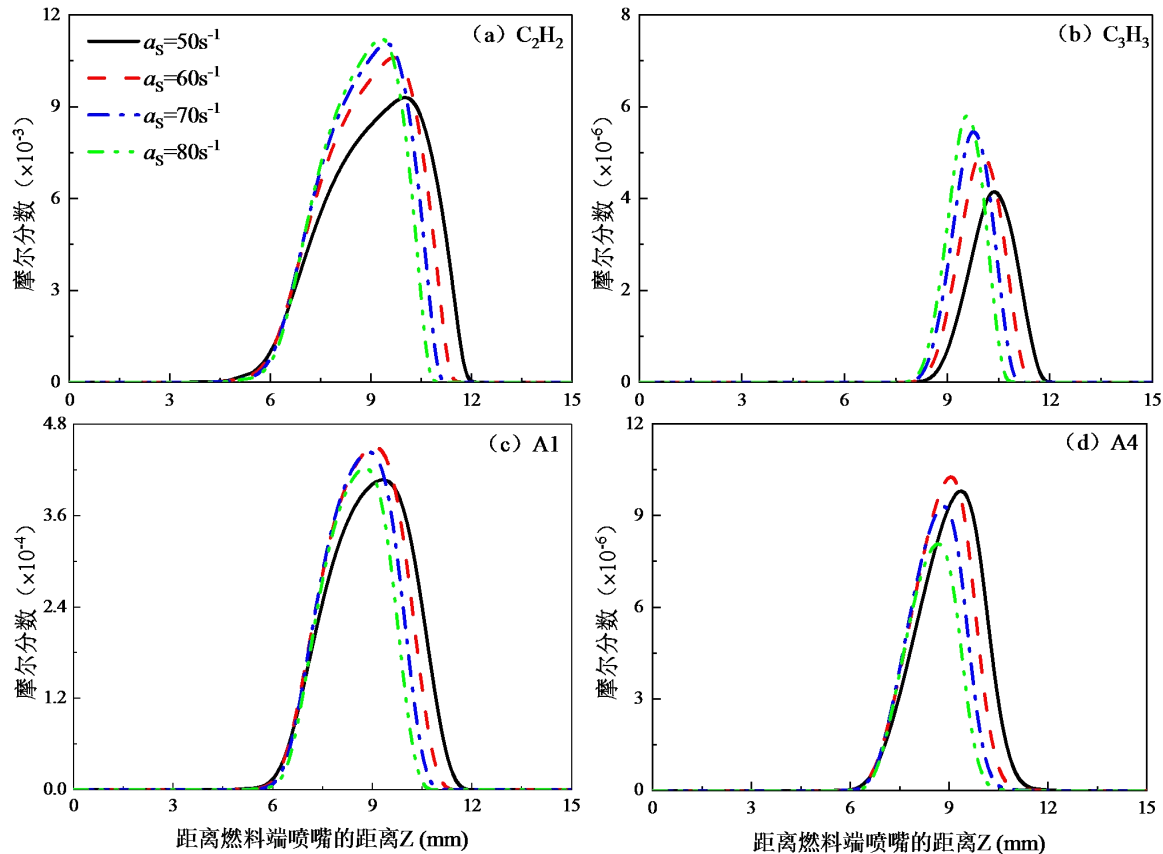


图9 变化拉伸率时 MILD 燃烧方式下  $C_2H_2$ 、 $C_3H_3$ 、A1 和 A4 的浓度分布

Fig.9 Profiles of  $C_2H_2$ ,  $C_3H_3$ , A1 and A4 concentrations in MILD combustion at various strain rates

对丙烷 MILD 燃烧火焰中 A1 的生成进行 ROP 分析，结果如图 10 所示。随着拉伸率的升高，A1 生成的主导路径没有变化，仍然是反应 (R3-2)： $A1+H(+M)\rightleftharpoons A1(+M)$  占主导地位，其次是反应 (R3-1)： $2C_3H_3\Rightarrow A1$ 。随着拉伸率从  $50s^{-1}$  升高到  $80s^{-1}$ ，反应 (R3-2)： $A1+H(+M)\rightleftharpoons A1(+M)$  相对贡献率的占比单调增加，反应 (R3-1)： $2C_3H_3\Rightarrow A1$  和反应 (R3-4)： $A1+C_2H_4\rightleftharpoons A1+C_2H_3$  相对贡献率占比先略微增加后降低，反应 (R3-5)： $C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3$  和反应 (R3-6)： $C_4H_5^{\cdot}+C_2H_2=A1+H$  相对贡献率占比单调降低。

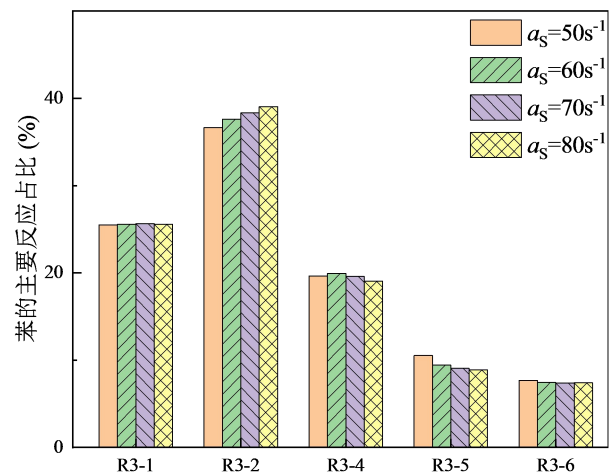


图 10 变化拉伸率时丙烷 MILD 燃烧方式下 A1 生成的主要反应的相对贡献率

Fig.10 Relative contribution of main reactions to main A1



formation reactions in propane MILD combustion at various strain rates

### 2.2.2 CO<sub>2</sub> 稀释的影响

MILD 燃烧方式下大量的烟气 (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) 将被反应物卷吸进行稀释。为研究 CO<sub>2</sub> 稀释的物理、化学效应对 MILD 燃烧方式下碳烟生成的影响, 对工况 2 和工况 4~6 进行了模拟。图 11 展示了不同 CO<sub>2</sub> 稀释比例下丙烷 MILD 燃烧峰值温度, 可以看出, 在 N<sub>2</sub> 氛围下的峰值温度为 1668K, 随着 FN<sub>2</sub> 稀释比例的增加, 峰值温度略有上升, 在 FN<sub>2</sub> 稀释比例为 60% 时的峰值温度为 1669.5K, 这主要是由于 N<sub>2</sub> 参与反应的化学效应所致。随着 FCO<sub>2</sub> 稀释比例的增加, 峰值温度单调下降, 在 FCO<sub>2</sub> 稀释比例为 20%、40% 和 60% 的峰值温度分别为 1651 K、1631 K 和 1607 K, FCO<sub>2</sub> 与 FN<sub>2</sub> 峰值温度曲线之间的差距是因为 CO<sub>2</sub> 的物理效应与 N<sub>2</sub> 不同, 由于  $C_{p,CO_2} > C_{p,N_2}$ , 在产热相同情况下, 热容大的温升小。随着 CO<sub>2</sub> 稀释比例的增加, 峰值温度单调下降的趋势更明显, 在 CO<sub>2</sub> 稀释比例为 20%、40% 和 60% 的峰值温度分别为 1610.9 K、1566.9 K 和 1533.4 K, CO<sub>2</sub> 与 FCO<sub>2</sub> 峰值温度曲线之间的差距源于 CO<sub>2</sub> 的化学效应。随着 CO<sub>2</sub> 稀释比例增加, CO<sub>2</sub> 的物理和化学效应均增加, 但在研究范围内化学效应与物理效应相比一直较为显著。

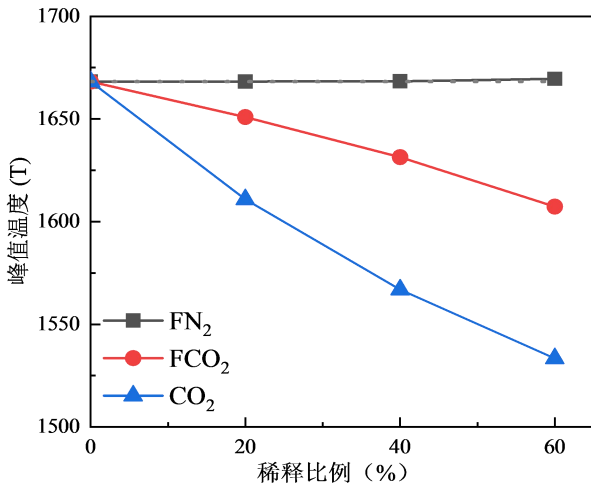


图 11 不同稀释比例下丙烷 MILD 燃烧的峰值温度

Fig.11 Peak temperature of propane MILD combustion at different dilution ratios

图 12 给出了不同稀释比例下丙烷 MILD 燃烧碳烟峰值体积分数分布曲线。可以看出, 在 N<sub>2</sub> 氛围下的碳烟峰值体积分数  $f_{V,max}$  为  $5.7 \times 10^{-8}$ , 随着 FN<sub>2</sub> 稀释比例的增加,  $f_{V,max}$  略有上升, 在 FN<sub>2</sub> 稀释比例为 60% 时的  $f_{V,max}$  为  $6.5 \times 10^{-8}$ , 这主要是由于

N<sub>2</sub> 参与反应的化学效应所致, 也说明了碳烟生成过程存在竞争作用, N<sub>2</sub> 参与快速型 NO 生成会竞争小分子 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基团, 进一步降低碳烟的生成。随着 FCO<sub>2</sub> 稀释比例的增加,  $f_{V,max}$  呈现先上升后下降的趋势, FCO<sub>2</sub> 稀释比例为 20%、40% 和 60% 下的  $f_{V,max}$  分别为  $6.0 \times 10^{-8}$ 、 $5.6 \times 10^{-8}$  和  $4.7 \times 10^{-8}$ , FCO<sub>2</sub> 与 FN<sub>2</sub> 的  $f_{V,max}$  曲线之间的差距是因为 CO<sub>2</sub> 的物理效应与 N<sub>2</sub> 不同, 但在稀释比例为 20% 时, FCO<sub>2</sub> 的  $f_{V,max}$  高于 FN<sub>2</sub> 的原因仍需进一步分析。随着 CO<sub>2</sub> 掺混率的增加,  $f_{V,max}$  明显单调下降, 在 CO<sub>2</sub> 稀释比例为 20%、40% 和 60% 的  $f_{V,max}$  分别为  $3.5 \times 10^{-8}$ 、 $1.4 \times 10^{-8}$  和  $6.4 \times 10^{-9}$ , CO<sub>2</sub> 与 FCO<sub>2</sub> 的  $f_{V,max}$  曲线之间的差距源于 CO<sub>2</sub> 的化学效应。故 CO<sub>2</sub> 添加对 MILD 燃烧方式下碳烟生成的抑制作用主要由于 CO<sub>2</sub> 的化学效应。

CO<sub>2</sub> 的物理和化学效应随着稀释比例的上升呈增加趋势, 需要指出的是, 在稀释范围为 0~40% 时, CO<sub>2</sub> 的物理效应对碳烟峰值影响不大; 在研究范围内, CO<sub>2</sub> 的化学效应均占主导地位。

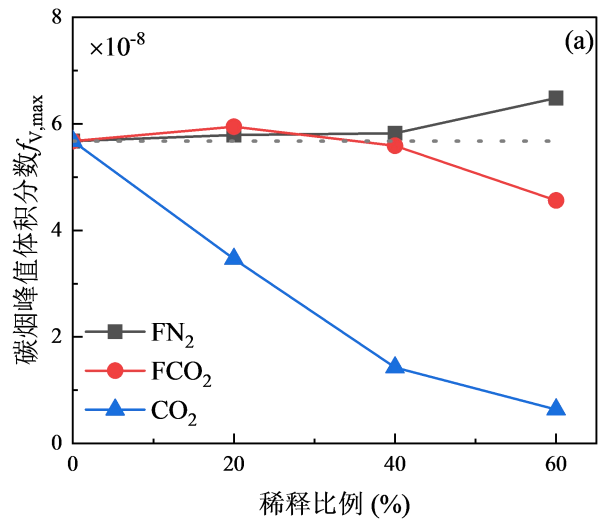


图 12 不同稀释比例下丙烷 MILD 燃烧的碳烟峰值体积分数

Fig.12 Peak soot volume fraction in propane MILD combustion at different dilution ratios

由上文的分析可知碳烟的成核与 A4 等 PAH 浓度相关, 碳烟的表面生长与 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等碳氢基团密切相关。图 13 显示了不同稀释比例下丙烷 MILD 燃烧的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>、A1 和 A4 的峰值浓度曲线。可以看出, 随着 FN<sub>2</sub> 稀释比例的增加, 四种组分峰值浓度略有上升, 与  $f_{V,max}$  变化趋势相同, 与 N<sub>2</sub> 氛围相比, 这种变化主要是由于 N<sub>2</sub> 参与反应的化学效应所致, 也说明了 N<sub>2</sub> 会与 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等组分反应, 影响碳烟的生成。随着 FCO<sub>2</sub> 稀释比例的增加, 四

种组分峰值浓度呈现出先升高后降低的趋势，A4 和  $C_2H_2$  峰值浓度变化趋势影响了碳烟成核速率和表面生长速率，进一步导致了  $f_{V,max}$  先升高后降低。随着  $CO_2$  稀释比例的增加，四种组分峰值浓度明显单调下降，与  $f_{V,max}$  单调下降的趋势一致，

$CO_2$  与  $FCO_2$  曲线之间的差距源于  $CO_2$  的化学效应，在研究范围内  $CO_2$  的物理效应对  $C_2H_2$ 、 $C_3H_3$  的生成有抑制作用，而对 A1 和 A4 的生成有促进作用， $CO_2$  的化学作用对碳烟生成的抑制作用更为显著。

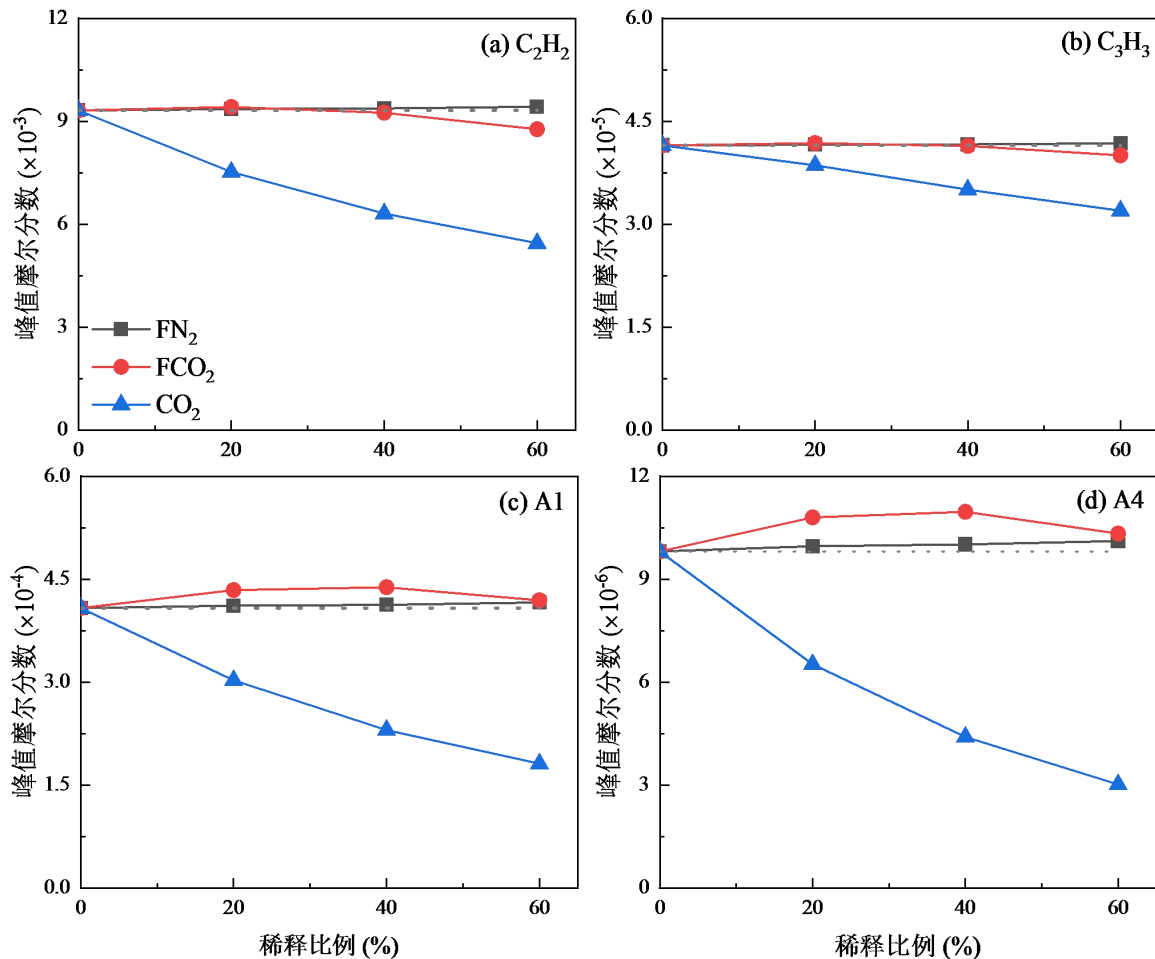


图 13 不同稀释比例下丙烷 MILD 燃烧过程中  $C_2H_2$ 、 $C_3H_3$ 、A1 和 A4 的峰值浓度

Fig.13 Peak  $C_2H_2$ ,  $C_3H_3$ , A1 and A4 concentrations in propane MILD combustion at different dilution ratios

为了深入分析  $CO_2$  的化学效应的影响，图 14 对比了 20%  $FCO_2$  和 20%  $CO_2$  工况中  $CO_2$  的反应速率，表 3 中 (R3-7)： $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$ 、(R3-8)： $CH_2(S)+CO_2 \rightleftharpoons CH_2O+CO$  对  $CO_2$  反应速率影响最大。从图中可以看出，反应 (R3-7)： $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$  正向反应速率受抑制，而反应 (R3-8)： $CH_2(S)+CO_2 \rightleftharpoons CH_2O+CO$  和 (R3-9)： $CH+CO_2 \rightleftharpoons HCO+CO$  正向反应速率增强，表示  $CO_2$  是被消耗而不是生成，另外 20%  $CO_2$  相比 20%  $FCO_2$  工况， $CO_2$  的消耗速率更大，三种反

应都是如此，这是  $CO_2$  的化学效应所导致的，因为  $CO_2$  与  $FCO_2$  之间只有化学效应的差异。此外反应 (R3-7)： $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$  的逆向反应增强，也意味着 H 原子的消耗和 OH 的增加，H 原子作为 HACA 机制中对 PAH 和碳烟的生长十分重要；而 OH 作为碳烟的氧化物促进了碳烟的氧化，因此  $CO_2$  的化学效应不仅抑制碳烟成核和表面生长过程还加速了碳烟的氧化过程，最终减少了碳烟的生成。

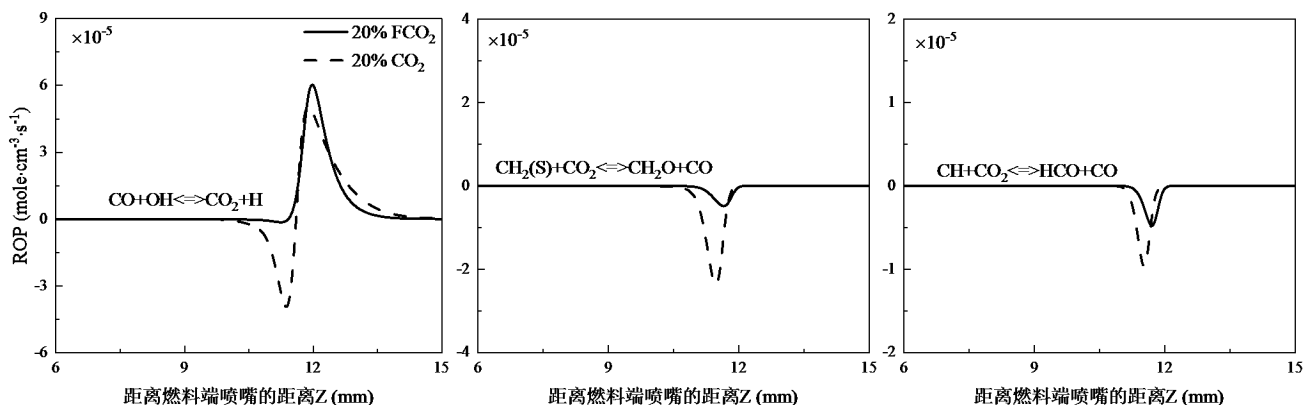


图 14 CO<sub>2</sub>主要基元反应的 ROP 分布

Fig.14 ROP distribution of the main CO<sub>2</sub> elementary reactions

表 3 丙烷 MILD 燃烧方式下火焰中 CO<sub>2</sub>主要基元反应

Table.3 In the propane MILD combustion mode, CO<sub>2</sub> is the main elementary reaction in the flame

基元反应	序号
$\text{CO}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{CO}_2+\text{H}$	(R3-7)
$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{O}+\text{CO}$	(R3-8)
$\text{CH}+\text{CO}_2\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{CO}$	(R3-9)

为进一步分析稀释比例为 20% 时，碳烟峰值体积分数表现不同的原因，对丙烷 MILD 燃烧中重要碳烟前驱物 A1 的生成进行 ROP 分析，图 15 给出了当 CO<sub>2</sub> 稀释比例为 20% 时，丙烷 MILD 燃烧方式下各个反应占 A1 总生成量的百分比。结果表明，在 N<sub>2</sub> 氛围下，反应 (R3-2)： $\text{A1}+\text{H}(\text{+M})\rightleftharpoons\text{A1}(\text{+M})$  对 A1 的生成贡献占比最大，达到 36.7%。与 N<sub>2</sub> 氛围相比，20%FN<sub>2</sub> 稀释时 A1 的生成增加了 1%，20% FCO<sub>2</sub> 稀释时 A1 生成增加了约 2%，但是并未明显改变各个反应的贡献占比。当 CO<sub>2</sub> 稀释为 20% 时，A1 生成降低了约 36%，各个反应的贡献占比明显有所下降，其中反应 (R3-2)： $\text{A1}+\text{H}(\text{+M})\rightleftharpoons\text{A1}(\text{+M})$  的贡献占比下降最显著，因此在该工况下，反应 (R3-1)： $2\text{C}_3\text{H}_3\Rightarrow\text{A1}$  对 A1 的生成贡献占比最大。

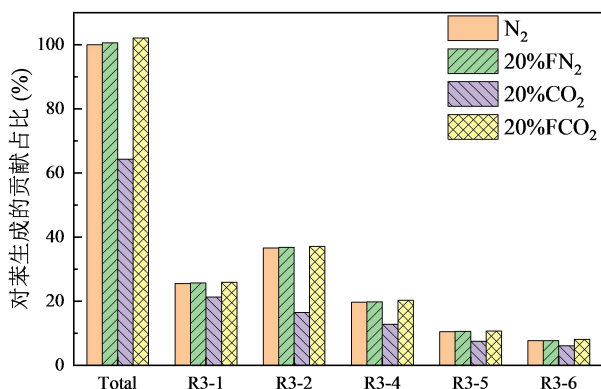


图 15 丙烷 MILD 燃烧方式下重要的 A1 生成反应占 A1 总生成量的百分比

Fig.15 Percentage of important A1 formation reactions in total A1 production under propane MILD combustion

### 3 结 论

基于对冲火焰模型，开展了丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成特性模拟研究。通过路径通量和敏感性分析，揭示了 MILD 燃烧方式下碳烟生成路径及其与常规燃烧之间的差异，并探讨了拉伸率和 CO<sub>2</sub> 稀释对丙烷 MILD 燃烧方式下碳烟生成路径的影响。主要结论如下：

1) 与常规燃烧相比，MILD 燃烧方式下  $2\text{C}_3\text{H}_3\Rightarrow\text{A1}$  和  $\text{A1}+\text{H}(\text{+M})\rightleftharpoons\text{A1}(\text{+M})$  反应速率显著降低，促使碳烟前驱物 A1 生成减少，进一步抑制了碳烟成核和表面生长过程，最终导致碳烟峰值体积分数降低了 83.7%。

2) 与常规燃烧相比，MILD 燃烧方式下  $2\text{C}_3\text{H}_3\Rightarrow\text{A1}$  路径对碳烟生成的贡献率下降，而  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3+\text{H}=\text{A1}+\text{CH}_3$  和  $\text{C}_4\text{H}_5^{\cdot-2}+\text{C}_2\text{H}_2=\text{A1}+\text{H}$  的贡献率明显上升。

3) MILD 燃烧方式下碳烟峰值体积分数随拉伸率的增加呈现先升高后降低的趋势。此外，CO<sub>2</sub> 稀释可以进一步抑制 MILD 燃烧方式下碳烟的形成，主要是由于 CO<sub>2</sub> 稀释通过  $\text{CO}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{CO}_2+\text{H}$  反应促进了 H 消耗，进而减少了碳烟生成。

### 参考文献(References)：

[1]Li S Q, Zhang B S, Tang X. Forecasting of China's natural

gas production and its policy implications[J]. *Petroleum Science*, 2016, 13: 592-603.

[2]金声势,刘凯杰,刘秋文等.磷酸改性 CeO<sub>2</sub> 纳米棒负载 Pt 催化剂催化丙烷燃烧性能的研究[J].*无机盐工业*,2024,56(01): 141-148.DOI:10.19964/j.issn.1006-4990.2023-0192.

Jin Shengshi, Liu Kaijie, Liu Qiuwen et al. Study on propane combustion performance of phosphoric acid modified CeO<sub>2</sub> nano rods supported Pt catalyst [J]. *Inorganic salt industry*, 2024, 56 (01) : 141-148. The DOI: 10.19964 / j.i SSN. 1006-4990.2023-0192.

[3]Lighty J A S, Veranth J M, Sarofim A F. Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, 50(9): 1565-1618.

[4]Piacentini R D, Micheletti M I. Connections between black carbon (soot) emission and global warming[J]. *Drying Technology*, 2016, 34(9): 1009-1010.

[5]李鹏飞,米建春,DALLY B B 等.MILD 燃烧的最新进展和发展趋势[J].*中国科学:技术科学*,2011,41(02):135-149.

Li Pengfei, Mi Jianchun,DALLY B B, et al. Recent progress and development trend of MILD combustion [J]. *Science China: Technical Science*,2011,41(02):135-149.

[6]Cavaliere A, De Joannon M. Mild combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion science*, 2004, 30(4): 329-366.

[7]de Joannon M, Sabia P, Cozzolino G, et al. Pyrolytic and oxidative structures in hot oxidant diluted oxidant (HODO) MILD combustion[J]. *Combustion science and technology*, 2012, 184 (7-8): 1207-1218.

[8]Ye J, Medwell P R, Dally B B, et al. The transition of ethanol flames from conventional to MILD combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 171: 173-184.

[9]Effuggi A, Gelosa D, Derudi M, et al. Mild combustion of methane-derived fuel mixtures: natural gas and biogas[J]. *Combustion Science and Technology*, 2008, 180(3): 481-493.

[10]Krishnamurthy N, Paul P J, Blasiak W. Studies on low-intensity oxy-fuel burner[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 3139-3146.

[11]特纳斯,姚强,李水清等.燃烧学导论 : 概念与应用 : An introduction to combustion : concepts and applications[M].清华大学出版社,2015.

Stephen R Turns, Yao Qiang, Li Shuiqing et al. An introduction to combustion: concepts and applications[M]. *An introduction to Combustion: Concepts and Applications* [M]. Tsinghua University Press,2015.

[12]Wang Y, Chung S H. Soot formation in laminar counterflow

flames[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 74: 152-238.

[13]Maruta K, Muso K, Takeda K, et al. Reaction zone structure in flameless combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28(2): 2117-2123.

[14]Park J, Choi J W, Kim S G, et al. Numerical study on steam-added mild combustion[J]. *International journal of energy research*, 2004, 28(13): 1197-1212.

[15]Seshadri K, Williams F A. Laminar flow between parallel plates with injection of a reactant at high Reynolds number[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1978, 21(2): 251-253.

[16]Richter M, Schultheis R, Dawson J R, et al. Extinction strain rates of premixed ammonia/hydrogen/nitrogen-air counterflow flames[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39 (2): 2027-2035.

[17]Quadarella E, Li Z, Guo J, et al. Investigation of soot sensitivity to strain rate in ethylene counterflow soot formation oxidation flames[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39(2): 1615-1623.

[18]Richter H, Howard J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways[J]. *Progress in Energy and Combustion science*, 2000, 26(4-6): 565-608.

[19]Sánchez N E, Callejas A, Millera A, et al. Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures[J]. *Energy*, 2012, 43(1): 30-36.

[20]D'Anna A, Sirignano M. Detailed kinetic mechanisms of PAH and soot formation[M]//*Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, 2019, 45: 647-672.

[21]Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames[J]. *Physical chemistry chemical Physics*, 2002, 4(11): 2028-2037.

[22]Appel J, Bockhorn H, Frenklach M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons[J]. *Combustion and flame*, 2000, 121(1-2): 122-136.

[23]Frenklach M, Wang H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation[M]//*Soot formation in combustion: mechanisms and models*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994: 165-192.

[24]Wang Y, Raj A, Chung S H. A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames[J]. *Combustion and flame*, 2013, 160(9): 1667-1676.

[25]Wang Y, Raj A, Chung S H. Soot modeling of counterflow

diffusion flames of ethylene-based binary mixture fuels[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(3): 586-596.

[26]Frenklach M, Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth[C]//Symposium (International) on Combustion. Elsevier, 1991, 23(1): 1559-1566.

[27]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.

[28]Jiang P, Zhou M, Wen D, et al. An experimental multiparameter investigation on the thermochemical structures of benchmark ethylene and propane counterflow diffusion flames and implications to their numerical modeling[J]. *Combustion and Flame*, 2021, 234: 111622.

[29]戴卫. 掺 CO 和 O<sub>2</sub> 对扩散火焰中碳烟生成的影响机理 [D]. 武汉理工大学, 2020. DOI:10.27381/d.cnki.gwlg.2020.001076.

Dai Wei. The influence mechanism of CO and O<sub>2</sub> as additives on soot formation in diffusion flames [D]. Wuhan University of Technology, 2020. DOI:10.27381/d.cnki.gwlg.2020.001076.

[30]徐磊. 氢气及醇类燃料掺混对扩散火焰碳烟生成的影响研究 [D]. 武汉理工大学, 2020. DOI:10.27381/d.cnki.gwlg.2020.000084.

Xu Lei. Study on the effects of hydrogen and alcohol fuels blending on soot formation of diffusion flames [D]. Wuhan University of Technology, 2020. DOI:10.27381/d.cnki.gwlg.2020.000084.