移动扫码阅读

刘浩业，刘庆阳，王天友. 乙烯/甲醇同轴扩散火焰中碳烟颗粒微观和纳观形貌研究 [J]. 能源环境保护，2025，39(5)：93−104.

LIU Haoye，LIU Qingyang，WANG Tianyou. Micro- and Nanoscale Morphology of Soot Particles in Ethylene/Methanol Coaxial Diffusion Flames[J]. Energy Environmental Protection，2025，39(5)：93−104.

# 乙烯/甲醇同轴扩散火焰中碳烟颗粒微观和纳观形貌研究

刘浩业，刘庆阳，王天友*

（天津大学 内燃机燃烧学国家重点实验室，天津 300072）

**摘要：**基于同轴层流扩散火焰实验平台，结合热泳探针取样法与高分辨率透射电镜技术，系统研究了不同甲醇替代率对乙烯/甲醇同轴扩散火焰中碳烟颗粒的微观和纳观形貌的影响。其中，微观形貌主要分析碳烟颗粒物的大小与数量，纳观形貌主要通过分析碳层长度、碳层间距和碳层曲率研究碳烟颗粒物氧化性的变化。结果表明，随着甲醇替代率的提高，在火焰高度为 15 mm 下采集的颗粒物逐渐从聚集态碳烟颗粒变为孤立的碳烟基本粒子，纯甲醇或高比例甲醇的扩散火焰中几乎不产生碳烟。在微观形貌方面，随着甲醇替代率的增加，层流扩散火焰中产生的颗粒物初级粒子数量、粒径、分形维数呈现逐渐下降的趋势。主要原因是增加甲醇替代率，促进了燃料中的总含氧量增加，使得燃料燃烧更加充分，进而抑制了碳烟前驱物的生成以及碳烟颗粒物的成核过程和生长过程；在纳观形貌方面，纯乙烯工况下碳烟的基本粒子形状近似为球形，结构为壳状结构，由石墨外壳和无定形内核组成；而在甲醇替代率高的工况下，从火焰中取出的碳烟的内部碳层更加松散，弯曲较多。随着甲醇替代率增加，碳烟的碳层长度不断下降、碳层曲率和层间距不断上升，表明碳烟的氧化性增加。本研究为优化燃烧过程、降低碳烟生成提供了参考。

**关键词：**甲醇；碳烟；微观形貌；纳观形貌；扩散火焰；燃烧优化

**中图分类号：**X505；X701　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**2097−4183(2025)05−0093−12

# Micro- and Nanoscale Morphology of Soot Particles in Ethylene/Methanol Coaxial Diffusion Flames

LIU Haoye，LIU Qingyang，WANG Tianyou*

（*State Key Laboratory of Engine*, *Tianjin University*, *Tianjin* 300072, *China*）

**Abstract**：This study is based on an experimental platform for coaxial laminar diffusion flames, employing thermophoresis probe sampling and high-resolution transmission electron microscopy. It investigates the micro- and nano-morphology of carbonaceous particles in ethylene/methanol coaxial diffusion flames under varying methanol substitution rates. The micro-morphology focuses primarily on analyzing the size and number of carbonaceous particles, while the nano-morphology examines changes in the oxidative properties of these particles through the analysis of carbon layer length, interlayer spacing, and carbon layer curvature. The results reveal that with increasing height above the burner (HAB), the ethylene flames mixed with different proportions of methanol exhibit trends in which the

**收稿日期：**2024−12−20　　**修回日期：**2025−01−22　　**接受日期：**2025−02−19　　**DOI**: 10.20078/j.eep.20250308

**基金项目：**国家自然科学基金资助项目(52406152)

**第一作者：**刘浩业(1989—)，男，山东烟台人，教授，主要研究方向为内燃机燃烧及排放控制。E-mail: liuhaoye@tju.edu.cn

***通讯作者：**王天友(1970—)，男，河南信阳人，教授，主要研究方向为内燃机燃烧及排放控制，清洁燃料及新型车用动力技术，内燃机缸内气流运动及混合气形成。E-mail: wangtianyou@tju.edu.cn

number, size, fractal dimension, carbon layer curvature, and interlayer spacing of carbonaceous primary particles initially increase and then decrease, while carbon layer length continues to rise. Compared to pure ethylene flames, in flames at a methanol substitution rate of 60%, the growth rate of soot particle size at the flame front is lower, and the particle size decreases faster towards the flame end. As the methanol substitution rate increases, particles collected at a flame height of 15 mm gradually shift from aggregated carbonaceous particles to isolated primary soot particles, with pure methanol or high methanol ratio diffusion flames producing almost no soot. In terms of micro-morphology, as the methanol substitution rate increases, laminar diffusion flames show a gradual decrease in the number, size, and fractal dimension of primary particles produced. This trend is primarily due to the higher methanol substitution rate, which enhances the total oxygen content in the fuel, leading to more complete combustion and thereby inhibiting the formation of soot precursors, as well as the nucleation and growth processes of carbonaceous particles. In terms of nano-morphology, under pure ethylene conditions, soot particles exhibit a nearly spherical shape with a shell-like structure composed of a graphitic outer shell and an amorphous inner core. Conversely, under high methanol substitution rates, the internal carbon layers of soot extracted from the flame appear more loosely packed and exhibit greater curvature. Increasing methanol substitution rates result in a continuous decrease in carbon layer length and an increase in carbon layer curvature and interlayer spacing, indicating heightened oxidative properties of soot. In conclusion, this study provides detailed insights into how varying methanol substitution rates affect the formation and structure of carbonaceous particles in ethylene/methanol coaxial diffusion flames, at both the micro- and nano-scales. The findings underscore the complex interplay between fuel composition, combustion dynamics, and soot morphology, contributing to our understanding of particulate emissions in alternative fuel combustion systems.

**Keywords**: Methanol; Soot; Microscopic morphology; Nanoscale morphology; Diffusion flame; Combustion optimization

## 0 引 言

碳烟是一种传统碳氢燃料燃烧过程中常见的不完全燃烧产物，主要由碳、氢 2 种元素组成[1]。大气中碳烟对人体和环境的危害不可估量。一方面，接触碳烟颗粒物可能会引发人体多种健康问题，甚至因其有毒成分和特殊的物理化学性质而导致死亡；另一方面，碳烟颗粒的排放带来雾霾增加、大气能见度降低、加剧温室效应等环境问题[2-3]。因此，发展清洁高效的替代燃料以减少碳氢燃料燃烧过程中碳烟的排放已成为目前的研究热点[4-5]。

甲醇作为一种高含氧的清洁燃料，具有能量密度高、可替代、可再生的优点，被认为是减少有害物质和碳排放的理想替代燃料[6-7]。目前的研究表明，甲醇的掺杂可有效减少碳氢燃料燃烧产生的多环芳烃等碳烟前驱物，进而降低燃烧中产生的碳烟浓度[8]。LIU 等[9] 测量了甲醇/汽油层流扩散火焰中碳烟体积分数的二维分布。与纯汽油相比，甲醇/汽油的掺混比为 20%、40%、60% 和 80% 的火焰中平均碳烟体积分数分别下降了 48.2%、70.4%、83.8% 和 97.7%，峰值碳烟体积分数则分别下降了 41.5%、64.1%、75.8% 和 91.8%。YAN 等[10] 研究了甲醇和乙醇对乙烯逆流扩散火焰中多环芳烃和碳烟形成过程的影响，采用激光诱导白炽灯和激光诱导荧光技术分别测量了对流扩散火焰中的碳烟体积分数和多环芳烃浓度。研究发现少量乙醇的加入增加了多环芳烃的生成，促进了碳烟的生成。然而甲醇的加入对碳烟的生成有明显抑制作用，显著减少了多环芳烃的生成。HUA 等[11] 研究了不同的醇类燃料对汽油层流扩散火焰颗粒动力学影响，使用化学动力学模型对不同醇类和汽油混合燃料的层流扩散火焰进行了数值模拟研究。研究发现，不同醇类燃料的添加都抑制了碳烟的生成。随着醇类燃料替代率的增加，碳烟颗粒物的尺寸也相应减小。同时，碳烟的氧化

性也随着掺杂的醇类燃料碳链的增长逐渐增强。

目前，甲醇与烃类物质的扩散火焰碳烟颗粒物研究证实了甲醇的加入对降低碳烟浓度及抑制碳烟生成均起到积极作用[9, 12]，但缺少对甲醇扩散燃烧形成的碳烟颗粒特性的深入研究。本文基于同轴层流扩散火焰实验平台，结合热泳探针取样法与高分辨率透射电镜技术，研究了不同甲醇替代率对乙烯/甲醇同轴扩散火焰中碳烟颗粒的微观和纳观形貌的影响。其中，微观形貌主要分析碳烟颗粒物的大小与数量，纳观形貌主要通过分析碳层长度、碳层间距和碳层曲率研究碳烟颗粒物氧化性的变化。

## 1　实验方法

### 1.1　同轴层流扩散火焰燃烧器实验平台

同轴层流扩散火焰燃烧器实验平台如图 1 所示。平台主要分为 4 个部分：氧气管通道、燃料气通道、燃烧器和采样系统。同轴层流扩散火焰燃烧器由 2 个圆柱体空心构成，位于内侧的是燃料管通道，直径为 4.35 mm，位于外侧的圆柱体为氧气管通道，直径为 6.35 mm，氧气管通道包围内侧燃料管，使燃料在氧气中稳定燃烧，火焰上部通过亚克力板罩住四周，避免周围的空气流动干扰火焰稳定性。氧气通道直接连接氧气罐和质量流量计，为燃烧提供稳定的氧化剂。氧气进入氧气管通道后从燃烧器外层喷出，与燃料共流燃烧。燃料气通道部分主要包括一个乙烯通道、一个甲醇通道和一个稳定加热的混气罐。乙烯通道中通过乙烯气瓶提供稳定的乙烯气流进入混气罐，同时甲醇通过精密泵稳定恒速地注入甲醇通道，并由一定流量的氮气携带进入混气罐，混气罐中通过加热使甲醇气化并与乙烯气流混合。混合气体从混气罐中出来后，通过燃料通道，最后从燃烧器出口喷出，点燃后可形成在氧气中稳定扩散燃烧的火焰。

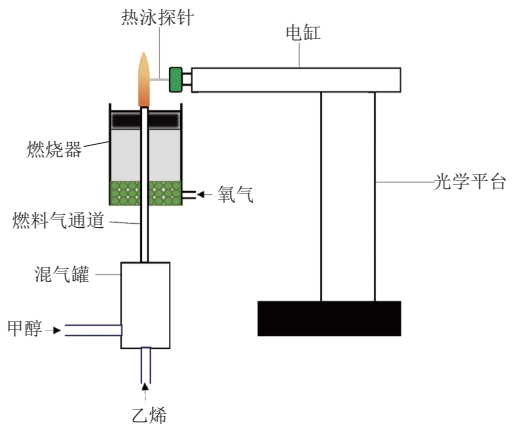



**图 1　同轴层流扩散火焰燃烧器实验平台**

**Fig. 1　Coaxial laminar diffusion flame burner experimental platform**

### 1.2　采样系统

实验使用的碳烟颗粒物采样方法为热泳探针采样法。热泳探针采样的基本原理：当微栅支持采样膜以与气流垂直的状态快速插入到火焰中心时，较热的火焰与较冷的支持膜之间会产生较大的温度梯度，在此温度梯度的作用下会产生较大的热泳力，燃烧产生的碳烟颗粒在热泳力的作用下移动并沉积到支持膜上[13-15]。为精确控制探针停留时间，本研究使用可精确控制的伺服电缸，主要由电缸和东菱 400 W 伺服电机组成，电缸行程为 200 mm，最大加速度为 50 m/s$^2$，定位重复精度可以达到 ± 0.02 mm，其中逻辑编辑器计时精度为 0.05%，火焰中停留精度为 10 ms。高精度自锁镊子作为采样探针，镊子固定于电缸前端，并夹取微栅支持膜。采用 230 目的超薄碳/铜网格作为微栅支持膜，整体直径约为 3 mm。电缸带着支持膜快速插入火焰中，碳烟颗粒通过上述方法附着于支持膜上，从而采集样本。此样本可直接用于透射电镜观测与拍照，便于后续分析。另外，碳烟采样高度由光学升降台控制。电缸固定于光学升降台上，升降台整体高度调整精度为 1 mm。采样前先调整光学平台高度，使电缸到达合适的火焰采样高度，进而操作电缸控制系统进行采样。采样过程中每个采样点支持膜在火焰中的停留时间均为 40 ms。这是因为一方面为了充分采集火焰中的碳烟，需要足够的时间以完成碳烟的附着；另一方面，火焰的温度较高，停留时间过长将导致支持膜与探针产生一定的损伤，且过多的碳烟停留也对后续的电镜分析产生阻碍。

### 1.3　TEM 电镜分析方法

采集的碳烟颗粒物由一台高分辨率透射电镜（High Resolution Transmisson Electron Microscopy, HRTEM）分别在 4 万倍和 60 万倍的放大倍率下观察微栅支持膜上的碳烟粒子。实验后多次取样并拍摄 TEM 电镜，在剔除因聚焦模糊、电子束损伤或污染物干扰导致的低质量图片后，根据形貌覆盖性（链状团聚体、核心–外壳结构）、粒径分布及区域随机性（中心、边缘）筛选样本，确保排除主观偏差后进行分析。通过 Python 程序对 TEM 图片后处理以分析碳烟颗粒物的微观和纳观形貌。

1.3.1　碳烟基本粒子的粒径和聚集态碳烟的回转半径和分形维数

在放大倍率为 4 万倍的 TEM 图像中，可以清楚地观察到聚集态碳烟粒子的形貌。碳烟基本粒子的粒径$d_p$可以直接根据其投影面积$A_p$求得。聚集态颗粒回转半径 $R_g$ 的定义式如式(1)：

$$R_g^2 = \frac{1}{n}\sum_i r_i^2 \qquad (1)$$

式中：$R_g$ 为聚集态颗粒回转半径，nm；$r_i$为聚集态颗粒中基本颗粒到整个聚集态颗粒几何中心的距离，nm；$n$ 为基本颗粒的数量，个。由于 TEM 图片中显示的是聚集态颗粒三维空间结构在二维平面上的投影，因此，大多数聚集态颗粒的回转半径难以通过数学的办法精确求解。根据 BRASIL 等[16]的研究，$R_g$可以通过式(2)估算：

$$\frac{L}{2R_g} = 1.50 \pm 0.05 \qquad (2)$$

式中：$L$ 为聚集态颗粒的投影长度，nm。

分型维数则表示碳烟基本粒子聚集的紧密程度。聚集态碳烟的分形维数$D_f$表达公式如下：

$$n_p = k_f\left(\frac{d_g}{d_p}\right)^{D_f} \qquad (3)$$

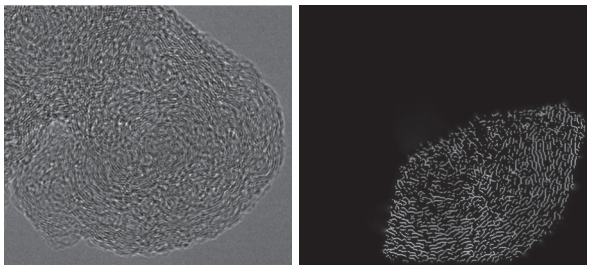
式中：$k_f$代表前置因子，$n_p$代表碳烟基本粒子数量，个；$d_p$为基本粒子的平均直径，nm；$d_g$为聚集态碳烟颗粒物的回转直径，nm。使用最小二乘法拟合$\ln n_p$与$\ln(R_g/d_p)$的关系曲线，曲线斜率为碳烟聚集体的分形维数[17-18]。

1.3.2　碳烟基本粒子的纳观形貌参数

在 60 万倍的放大倍率下，HRTEM 可以聚焦到单个碳烟基本粒子。根据 YEHLIU 等[19] 提出的碳烟基本粒子图像处理方法，基于 Python 程序，提取了碳烟基本粒子纳观形貌参数。图 2(a)为放大倍数 60 万倍的原始 TEM 图，经过负变换、提高对比度、高斯低通滤波、top-hat 变换、二值化变换、形态学开闭以及骨架化处理得到图 2(b)的二值图，其中线条为碳层结构的中心线，线宽为 1 像素。

碳烟基本粒子纳观形貌参数的定义如下：

(1)碳层长度(Fringe Length)为碳层曲面长度。图像处理为二值图后，碳层转化为 1×1 大小的像素组成的曲线，Python 代码识别图线并进行累加计算其微晶长度。一般认为类石墨结构的碳层长度大于 0.4 nm，因此在统计碳层长度时，不记录长度小于 0.4 nm 的碳层[20]。



(a)　　(b)

**图 2　(a)原始 TEM 图片和(b)图像处理后的二值图**

**Fig. 2　(a) Original TEM image. (b) Binary image after processing**

(2)曲率(Tortuosity)反映了碳层的曲面弯曲程度。根据 TEM 图像计算曲率时，曲率定义为碳层长度与对应碳层端点间直线距离的比值。

(3)层间距(Fringe Separation Distance)定义为近似平行的 2 个相邻碳层间的平均距离。测量时程序选择其中一条作为基准，逐个计算基准曲线上的点到另一条曲线的最短距离并求平均。在碳烟基本粒子中，相邻碳层的间距通常在 0.32~0.50 nm 之间，因此将小于 0.32 nm 或大于 0.50 nm 的结果予以排除[21-22]。

## 2　实验工况

根据乙烯与甲醇的不同掺混比，本实验共设置了 6 种工况：纯乙烯(E100)，纯甲醇(M100)和 4 种二者不同比例的混合燃料(E80M20、E60M40、E40M600、E20M80)，E80M20 代表单位摩尔混合燃料中有 80% 的乙烯和 20% 的甲醇，以此类推。为了确保实验中合适的火焰高度以及良好的碳烟生成环境，通过预实验确定了纯乙烯(E100)燃料流量为 0.16 L/min，碳流量为 0.03 mol/min。在保证碳流量(0.03 mol/min)不变的前提下，其余工况中乙烯和甲醇的流量设置见表 1。为保证实验有单一变量，保持整体气体流量(乙烯和氮气总流量)为 0.4 L/min 不变。实验中，伴热管加热温度为 150 ℃，混气罐加热温度为 100 ℃，以保证液态甲醇的快速气化。

不同甲醇替代率下，同轴扩散火焰图像如图 3 所示，测量的火焰总高度等参数汇总至表 2。随着甲醇替代率的升高，火焰总高度逐渐降低，且火焰颜色由明亮黄白色逐渐变为暗红色。由于火焰亮度与碳烟浓度呈正相关，因此，火焰颜色与亮度的改变表明随着甲醇的加入，碳烟逐渐变少，发射出的辐射强度下降。表 2 详细记录了不同工况

表 1　实验工况

Table 1　Experimental conditions

| 工况 | E100 | E80M20 | E60M40 | E40M60 | E20M80 | M100 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 甲醇流量/(mL·min$^{-1}$) | 0 | 0.12 | 0.24 | 0.35 | 0.47 | 0.60 |
| 乙烯流量/(L·min$^{-1}$) | 0.16 | 0.13 | 0.10 | 0.07 | 0.03 | 0 |
| 当量比 | 2.48 | 2.48 | 2.48 | 2.48 | 2.48 | 2.48 |
| 碳氧比 | 1.64 | 1.64 | 1.64 | 1.64 | 1.64 | 1.64 |
| 氮气流量/(L·min$^{-1}$) | 0.24 | 0.27 | 0.30 | 0.33 | 0.37 | 0.40 |

下碳烟的采样高度。在火焰下、中下、中上以及上部均匀取样，为了取得有说服性且利于分析的结果，在各个火焰下保持各采样高度不变。

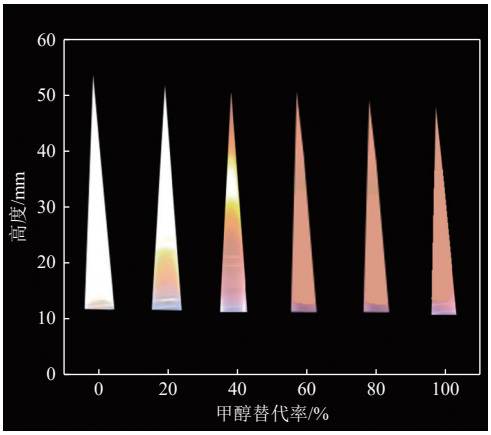



图 3　不同甲醇比例下的火焰图像

Fig. 3　Flame images at different methanol proportions

表 2　火焰高度及采样高度

Table 2　Flame height and sampling height

| 工况 | 火焰总高度/mm | 采样高度/mm |
|---|---|---|
| E100 | 54 | 5、15、25、35 |
| E80M20 | 52 | 5、15、25、35 |
| E60M40 | 49 | 5、15、25、35 |
| E40M60 | 47 | 5、15、25、35 |
| E20M80 | 45 | 5、15、25、35 |
| M100 | 43 | 5、15、25、35 |

## 3　结果与讨论

### 3.1　不同火焰高度下碳烟颗粒微观形貌的变化

纯乙烯工况(E100)和甲醇替代率为 60%(E40M60)工况下扩散火焰在不同中心高度采样颗粒物的 TEM 结果如图 4 所示。采样高度范围为 5~35 mm，每间隔 10 mm 采样一次，图片放大倍率为 14 000 倍。图中碳烟颗粒物的变化情况反映了碳烟在火焰中的演变过程。从图中可以看出，在火焰最下端距离燃烧器最近的位置，碳烟还未完全生成，仅有少数聚集的碳烟颗粒，大多数为颗粒物前驱物，边界轮廓不清晰且呈透明状。随着火焰高度上升，达到 15 mm 左右，此时随着前驱物尺寸不断扩大并逐渐凝聚成核，核态颗粒物逐渐形成，并开始聚集形成不规则的链状的凝聚态颗粒物，因此颗粒物数量明显增多。火焰高度在 15~25 mm 之间，颗粒物继续生成聚集并进行表面生长，凝聚态颗粒物数量不断升高，并形成较为规则的球状。在火焰末端，由于燃料燃烧较充分，大量颗粒物被氧化，数量明显减少。

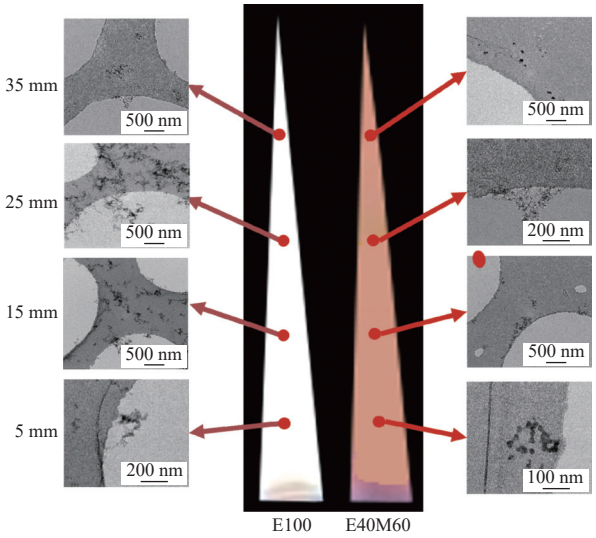



图 4　不同高度下碳烟颗粒物微观形貌

Fig. 4　Microscale morphology of soot particles at different heights

图 5 显示了 E100 工况下同轴扩散火焰在不同采样高度处的基本颗粒粒径分布。碳烟基本粒子直径也呈现与数量相似的变化规律，随着火焰距离燃烧器出口高度(Height above the Burner, HAB, $H_{AB}$)的上升，碳烟粒径先增大后减小，火焰前端的粒径增长幅度大约为火焰每上升 10 mm，平均直径增长 11%。这是由于在火焰高度上升的过程中碳烟颗粒物的形成会经历积聚和表面生

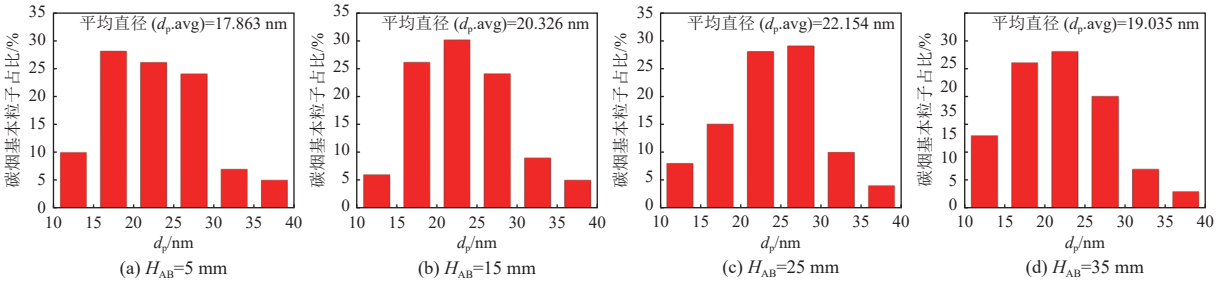



**图 5　E100 工况同轴扩散火焰在不同采样高度处的碳烟基本粒子直径分布**

**Fig. 5　Distribution of primary soot particle diameters at different sampling heights in the E100 coaxial diffusion flame condition**

长，使得粒子直径变大，在火焰末端时大颗粒物被氧化，整体碳烟平均直径下降。

甲醇替代率 60% 时（E40M60）不同火焰高度碳烟基本粒子直径分布如图 6 所示。粒径分布随 HAB 的变化趋势与纯乙烯（E100）火焰类似，都随着火焰高度升高，碳烟基本粒子直径先增大后减小。火焰前端增长幅度大约为火焰每上升 10 mm，平均直径增长 4%。

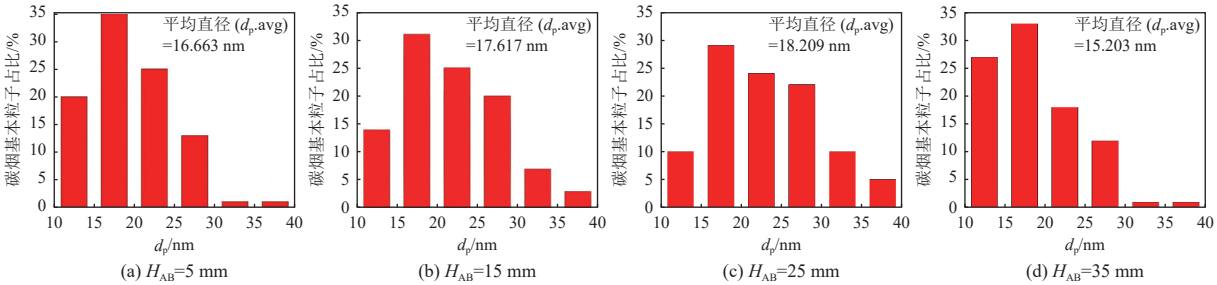



**图 6　E40M60 工况同轴扩散火焰在不同采样高度处的基本粒子直径分布**

**Fig. 6　Distribution of primary soot particle diameters at different sampling heights in the E40M60 coaxial diffusion flame condition**

图 7 为 E100 和 E40M60 工况下颗粒物平均粒径随火焰高度的变化曲线图。由图可以看出甲醇替代率高的火焰，在火焰前端颗粒物粒径上升较慢，在火焰末端颗粒物粒径下降更快。主要原因在于甲醇的加入抑制了碳烟在火焰中的生长过程，使得碳烟在火焰前端生长较慢；同时甲醇的加入增加了碳烟的氧化性，大粒径的碳烟在火焰末端被氧化的数量相较纯乙烯火焰更多，因此平均粒径下降。

### 3.2　不同甲醇替代率下碳烟颗粒微观形貌的变化

所有工况下在采样高度 15 mm 处采集的碳烟颗粒物的 TEM 电镜图如图 8 所示。图片放大倍率为 14 000 倍，图中显示了不同甲醇替代率下颗粒物形貌演变情况。可以发现，随着甲醇的加入颗粒物数量呈明显的减少趋势，一方面是甲醇的加入增加了燃料的含氧量，使得燃料燃烧更加充分。另一方面是甲醇燃烧几乎不产生颗粒物的前体物质，如乙烯、多环芳烃等，从而很难形成凝结核，因此在纯甲醇燃烧时几乎采集不到成型的颗粒物。另外，甲醇的加入也降低了整体燃烧温度，破坏了颗粒物形成所需要的高温缺氧环境，因此随着甲醇的不断加入颗粒物形成越来越少。

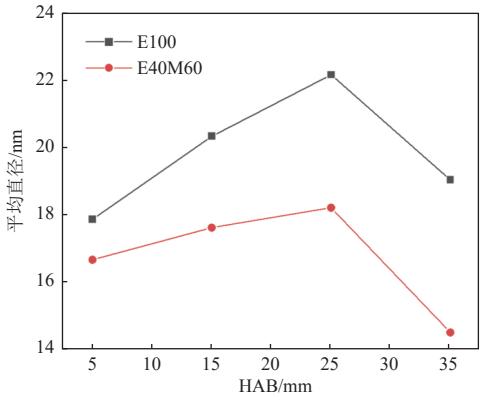



**图 7　E100 和 E40M60 工况下颗粒物平均粒径随火焰高度的变化图**

**Fig. 7　Variation of average particle size with flame height under E100 and E40M60 conditions**

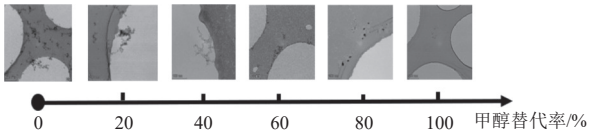



**图 8　$H_{AB}$=15 mm 下不同甲醇替代率下颗粒微观形貌的变化**

**Fig. 8　Changes in the microscale morphology of particles at $H_{AB}$ = 15 mm under different methanol substitution ratios**

图 9 为不同甲醇替代率下颗粒物基本粒子平均直径的分布情况。随着甲醇替代率的升高，基本粒子直径几乎线性下降，甲醇替代率每上升 20%，基本粒子直径下降大约 5%。

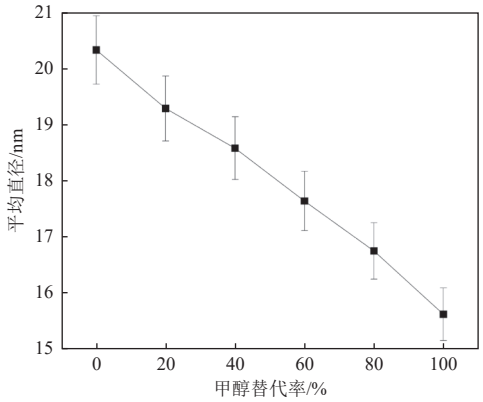



**图 9　$H_{AB}$=15 mm 下不同甲醇替代率下基本粒子的平均直径**

**Fig. 9　Average diameter of primary particles at $H_{AB}$ = 15 mm under different methanol substitution ratios**

图 10 为 E100、E80M20 和 E60M40 3 种工况下分形维数计算结果，可以看到随着甲醇替代率提高，分形维数出现下降趋势。在 E40M60 之后的甲醇替代率高的工况下，主要是以孤立的基本粒子为主，很少存在聚集态碳烟颗粒物，无法分析其分形维数。这也说明甲醇的加入可以有效降低乙烯扩散火焰中聚集态碳烟颗粒物的产生。

### 3.3　不同甲醇替代率和火焰高度下碳烟颗粒纳观形貌的变化

纯乙烯工况下不同火焰高度处碳烟颗粒物的纳观形貌如图 11 所示。其中，碳烟的基本粒子形状近似为球形，结构为壳状结构，由石墨外壳和无定形内核组成。从整体上看，火焰高度较低处颗粒物碳层不明显，且弯曲较多，随着火焰高度上升，基本粒子内部碳层更为整齐，碳层的弯曲也减少。

图 12 对比了不同甲醇替代率下颗粒物纳观形貌，甲醇替代率高的工况碳烟内部碳层更加松

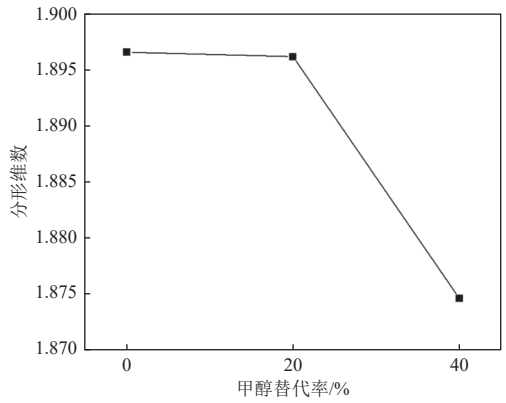
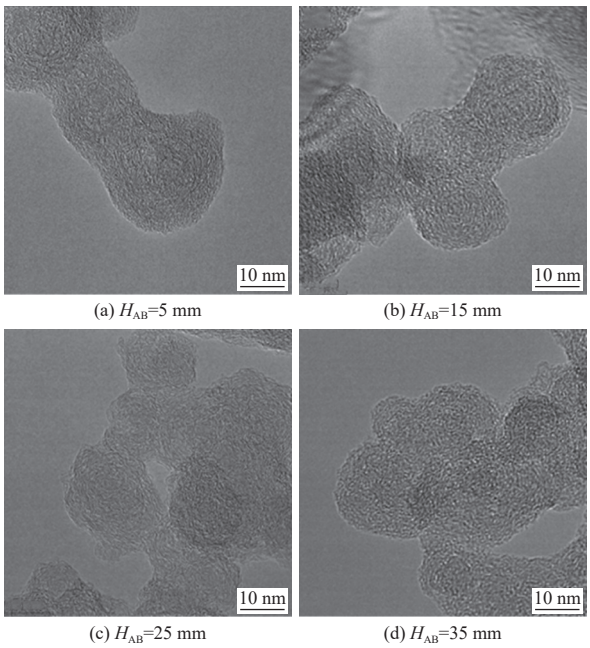



**图 10　$H_{AB}$=15 mm 下不同甲醇替代率下聚集态颗粒物的分形维数**

**Fig. 10　Fractal dimension of aggregated particles at $H_{AB}$ = 15 mm under different methanol substitution ratios**




(a) $H_{AB}$=5 mm　(b) $H_{AB}$=15 mm

(c) $H_{AB}$=25 mm　(d) $H_{AB}$=35 mm

**图 11　E100 工况下不同火焰高度下碳烟基本粒子的纳观形貌**

**Fig. 11　Nanoscale morphology of soot primary particles at different flame heights under E100 condition**

散，弯曲较多。

#### 3.3.1　*碳层长度*

为深入探究甲醇对颗粒物纳观形貌的详细影响，基于 1.3 节的方法，对碳烟基本粒子进行量化分析。具体来说，碳层长度可以在一定程度上代表碳烟颗粒的氧化性，因为较短的碳层通常具有更高的缺陷密度和较大的比表面积，这些特性使得碳烟颗粒更容易与氧气发生反应。短碳层的不规则晶体结构和较多的边缘位点提供了更多的活性位点，从而增强了氧化反应的速率和效率。此

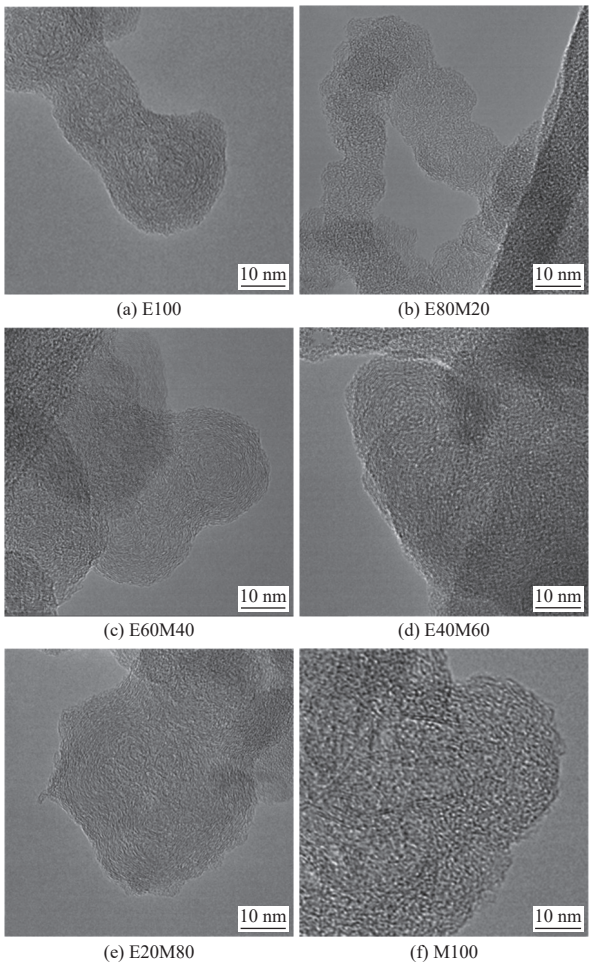



**图 12　不同甲醇替代率下碳烟基本粒子的纳观形貌**

**Fig. 12　Nanoscale morphology of soot primary particles at different methanol substitution ratios**

外，较短的碳层长度使得颗粒结构更加不稳定，具有更高的自由能，这种热力学和动力学因素也促进了氧化反应的进行。在氧化过程中，氧气首先吸附在碳烟颗粒的表面，然后与碳原子发生反应生成 CO 或 $CO_2$。较短的碳层长度使得该过程更加高效，因为氧气更容易接触到颗粒的内部，从而加速氧化反应的进行。综上所述，碳层越短，碳烟的氧化活性就越强，这一观点得到了实验数据和理论分析的支持。一般认为长度大于 0.4 nm 的碳层才具有显著的结构特征，因此在统计碳层长度时，不记录长度小于 0.4 nm 的碳层，以确保数据的准确性和可靠性。

不同火焰高度和不同甲醇替代率下乙烯层流火焰碳烟颗粒物碳层长度分布如图 13 和图 14 所示。从图中可以看出，在纯乙烯火焰最高点颗粒物中长碳层占比较高，峰值分布在 1.1 nm 和 1.2 nm 附近。随着火焰高度的下降和甲醇替代率的增加，频率峰值逐渐向左移动，且分布的区间逐渐变窄，这表明火焰高度的下降和甲醇替代率的增加具有减小颗粒物碳层长度的倾向。由图 15 可看出，随着甲醇替代率每提高 20%，平均碳层长度下降约 3%，这一趋势表明甲醇替代率对碳层长度的影响是显著且稳定的。

火焰高度对于碳层长度的影响主要反映了颗粒物在火焰中的生长过程。在火焰中，颗粒物不断生长，因此在火焰中下端碳层不断变长；而在火焰末端，碳层长度短的颗粒物大部分被氧化，采集的样品皆为碳层长度较长的颗粒物。甲醇替代率主要通过影响火焰温度和颗粒前体物质的数量对颗粒物碳层长度产生影响。具体来说，甲醇火焰温度较低，前体物质中多环芳烃的含量减少，这些因素都会抑制颗粒物碳层生长，导致碳层长度变短。

### 3.3.2　*碳层曲率*

在碳烟生成中，类石墨的碳层结构中的五元环($C_5$)会使碳层发生弯曲，在弯曲处相邻 C 原子间共价键的相互吸引力减弱，导致颗粒物中 C—C 键不稳定，更容易与 O 原子发生反应[23]。因此曲率增加有助于提高碳烟的氧化活性。

由图 16 和图 17 可以看出，碳烟曲率集中分布在 1.0~1.2 区间内，且在 HAB 为 25 mm 和甲醇替代率为 100% 时颗粒物的曲率集中分布于曲率

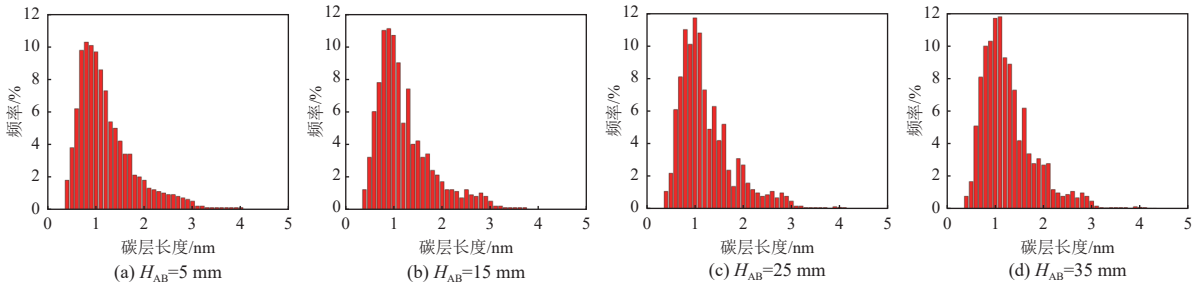



**图 13　E100 工况下不同 HAB 碳烟碳层长度分布**

**Fig. 13　Distribution of soot carbon layer lengths at different HAB under E100 condition**

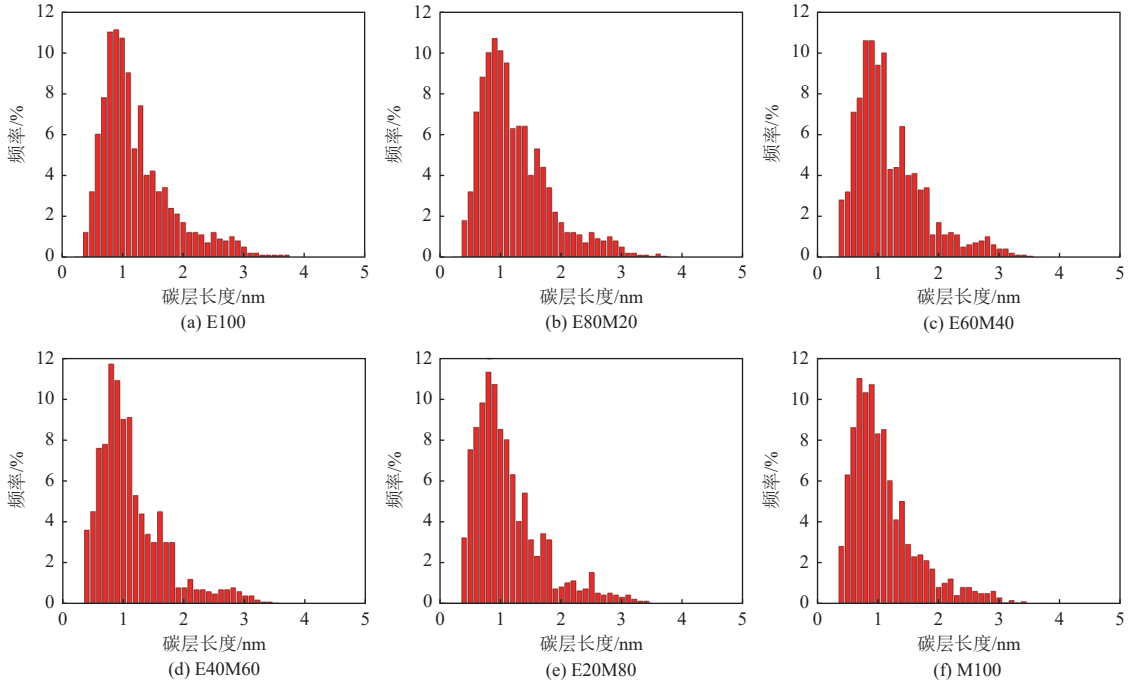



**图 14　$H_{AB}$ = 15 mm 时不同甲醇替代率下碳层长度分布**

**Fig. 14　Distribution of carbon layer lengths at $H_{AB}$ = 15 mm under different methanol substitution ratios**

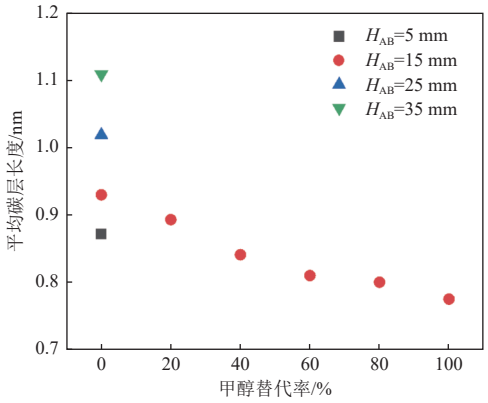



**图 15　不同甲醇替代率和 HAB 下平均碳层长度**

**Fig. 15　Average carbon layer length at different methanol substitution ratios and HAB**

较大的区间，其他工况下的分布向左移动，但整体峰值不变，稳定在 1.05。从图 18 可以看出碳烟平均曲率随着 HAB 先上升后下降，这主要是由于在碳烟生成的过程中五元环[24-25]也在不断生成，使得碳层发生弯曲，曲率上升。然而到火焰末端，曲率较大的颗粒物已经被氧化，使得样品整体曲率下降。碳烟平均曲率随着甲醇替代率升高而下降，甲醇替代率增加 20%，平均曲率增加 0.2%，这主要是由五元环的生成机理导致的。五元环的主要生成路径为 $C_3$（如炔丙基）与 $C_2$（如乙炔、乙烯）生成 $C_5$（如环戊二烯基）；或者由苯基生成环戊二烯基。这 2 种路径的进行均需要较高浓度的氧原子，甲醇的加入增加了火焰燃烧过程中的氧原子含量，促进了 $C_5$ 的生成，使得碳烟的平均曲率增大。

### 3.3.3　碳层层间距

层间距是指碳烟内部 2 个相邻碳层间的平均距离。较大的层间距有助于氧原子在碳层之间扩散，提高碳烟颗粒的氧化活性。在标准石墨晶体

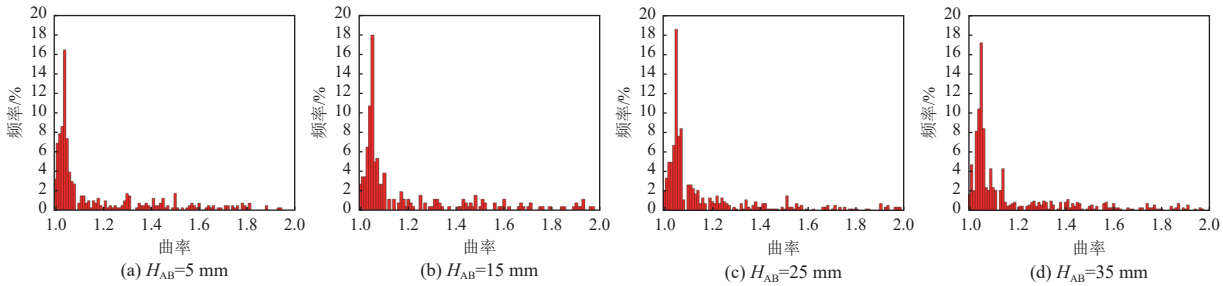



**图 16　E100 工况下不同 HAB 下碳层曲率分布**

**Fig. 16　Distribution of carbon layer curvature at different HAB under E100 condition**

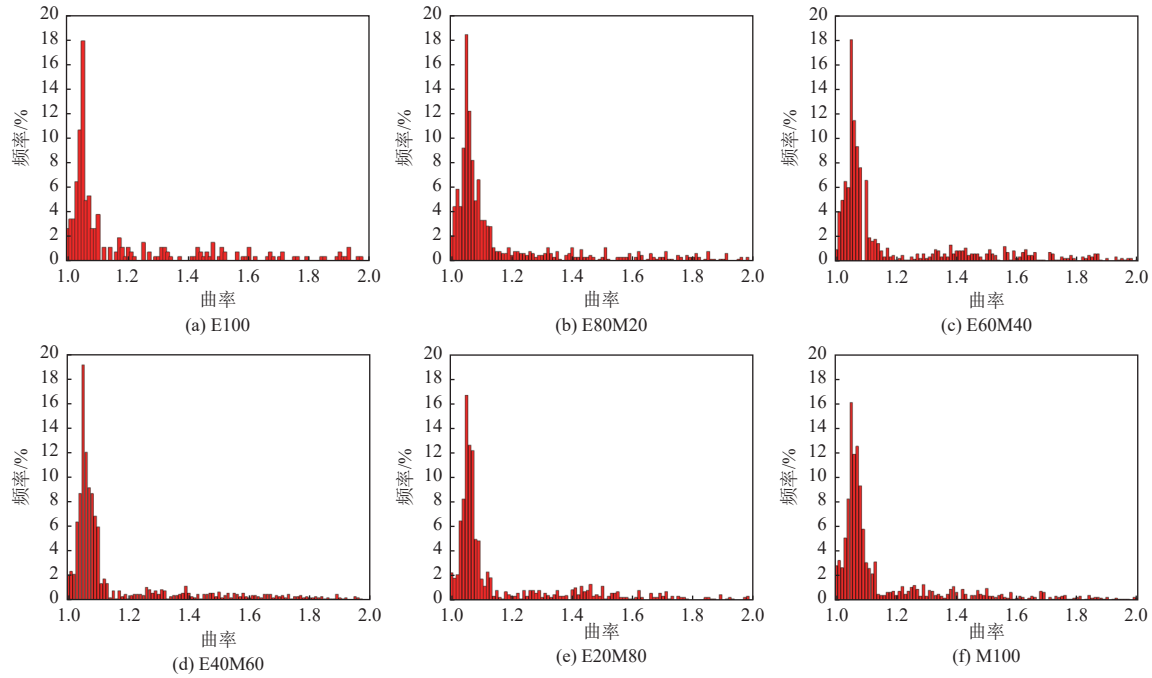



**图 17　$H_{AB}$=15 mm 下不同甲醇替代率碳层曲率分布**

**Fig. 17　Distribution of carbon layer curvature at $H_{AB}$ = 15 mm under different methanol substitution ratios**

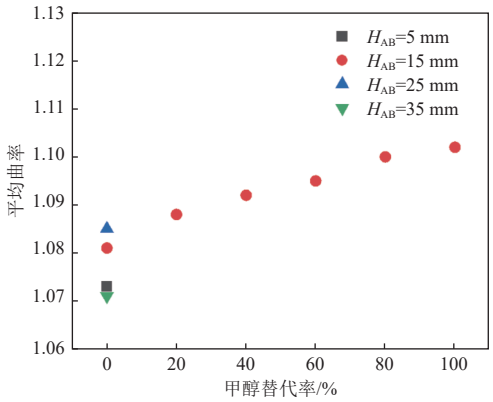



**图 18　不同甲醇替代率和 HAB 下平均曲率**

**Fig. 18　Average curvature at different methanol substitution ratios and HABs**

中, 层间距约为 0.34 nm, 因此一般认为 TEM 图像中层间距在 0.32 nm 和 0.50 nm 之间。故本文仅对 0.32~0.50 nm 之间的碳层进行统计。

由图 19 可知, 在纯乙烯火焰中 HAB 为 5 mm 和 15 mm 时颗粒物的层间距峰值分布于 0.40 nm 以下, 在 HAB 为 25 mm 时峰值分布于 0.40 nm 以上, 在火焰末端 35 mm 时峰值下降回到 0.40 nm 以下, 表明层间距随火焰高度先增大后减小。由图 20 所示, 平均层间距的变化趋势与图 5~18 的变化趋势相同。分析主要原因是颗粒物碳层曲率的变化显著影响碳层的层间距[25]。颗粒物中碳层的弯曲会导致相邻 2 个碳层 C 原子轨道重叠, 原子轨道间的斥力增大, 使得相邻碳层之间产生排斥倾向, 进而使得层间距增大。由图 5~18 可知, 在火焰中, 颗粒物碳层曲率随火焰高度呈现先增大后减小的趋势, 因此层间距呈现相同的变化趋势。

由图 20 和图 21 可以得到, 颗粒物层间距随着甲醇替代率增大而增大, 甲醇替代率增加 20%, 碳层间距增加约 1.6%, 变化趋势与颗粒物的碳层

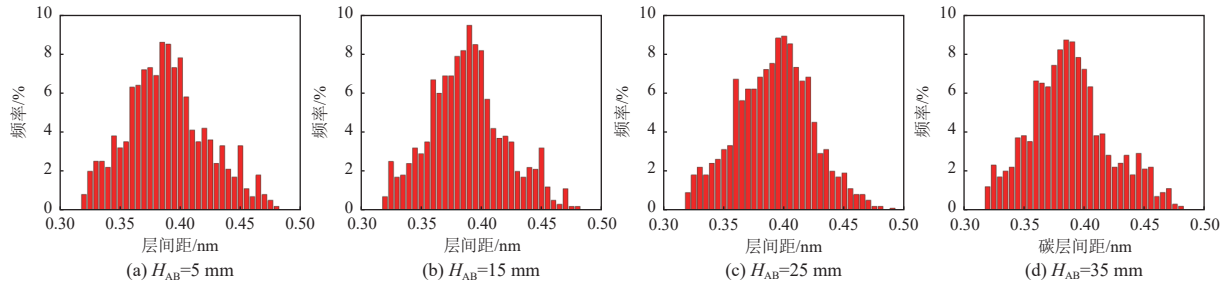



**图 19　E100 工况下不同 HAB 下碳层间距分布**

**Fig. 19　Distribution of carbon layer spacing at different HAB under E100 condition**

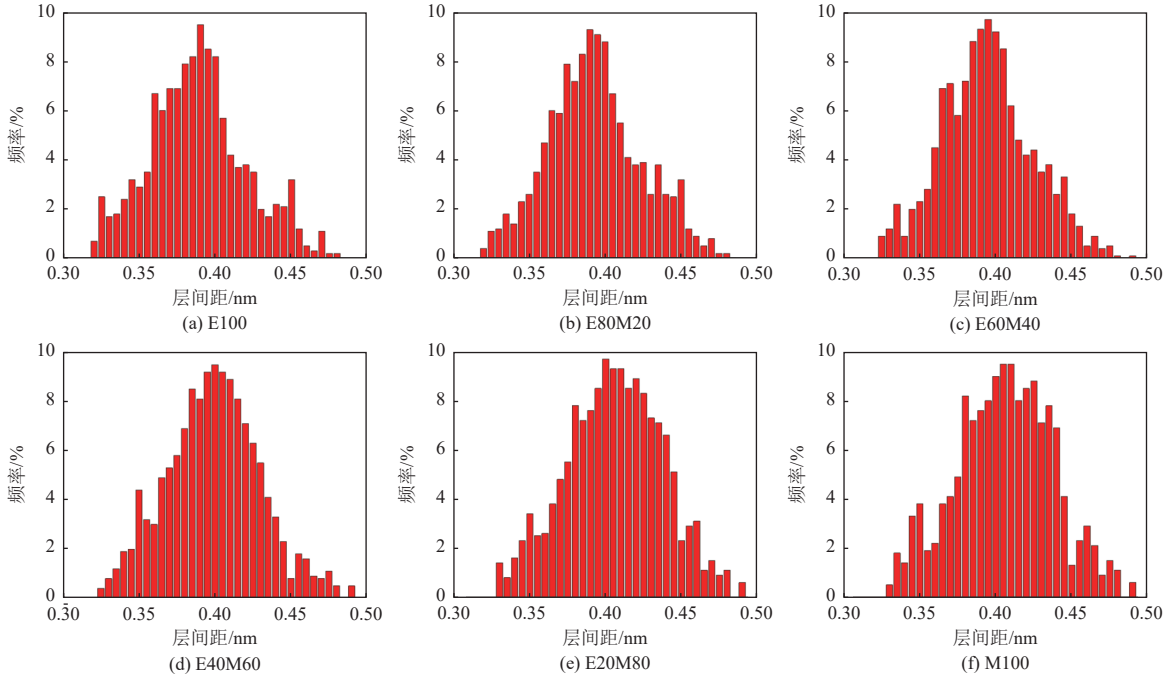



**图 20　$H_{AB}$=15 mm 下不同甲醇替代率碳层曲率分布**

**Fig. 20　Distribution of carbon layer spacing at $H_{AB}$ = 15 mm under different methanol substitution ratios**

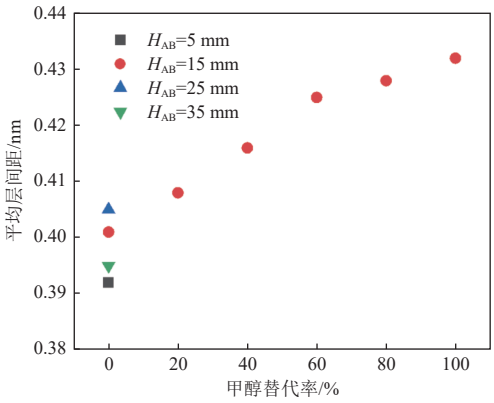



**图 21　不同甲醇替代率和 HAB 下的平均层间距**

**Fig. 21　Average interlayer spacing at different methanol substitution ratios and HAB**

曲率变化趋势基本相同。因此从碳层曲率和碳层间距角度看，甲醇的加入会使得乙烯层流扩散火焰颗粒物氧化性整体升高。

## 4　结　　论

本文基于乙烯/甲醇同轴扩散火焰实验平台测量了不同甲醇掺混比下的火焰总高度，在相同替代率下不同 HAB 处的颗粒物微观形貌和纳观形貌的演变，以及在同一高度下不同甲醇掺混比火焰中颗粒物微观形貌和纳观形貌的演变。其中，微观形貌主要分析碳烟颗粒物的大小与数量，纳观形貌主要通过分析碳层长度、碳层间距和碳层曲率研究碳烟颗粒物氧化性的变化。主要结论如下：

（1）随着 HAB 的上升，掺混不同比例甲醇的乙烯火焰中碳烟基本粒子数量、粒径、分形维数、碳层曲率和层间距均呈现先上升后下降的趋势，碳层长度则呈现不断上升的趋势。与纯乙烯相比，在甲醇替代率 60% 的火焰中在火焰前端的碳烟粒径增长速率更低，在火焰末端的碳烟粒径下降更快。

（2）随着甲醇替代率的提高，在 HAB 为 15 mm 处采集的碳烟逐渐从聚集态碳烟颗粒变为孤立的碳烟基本粒子，且在纯甲醇或高比例甲醇的火焰中几乎不产生碳烟。随着甲醇替代率的提高，碳烟的颗粒物数量、粒径、分形维数与碳层长度都不断下降，碳层曲率和层间距不断上升。甲醇替代率每上升 20%，基本粒子直径下降约 5%，平均碳层长度下降约 3%，平均曲率增加 0.2%，碳层间距增加约 1.6%。这表明随着甲醇替代率的增加，碳烟的氧化性逐渐增加。

**参考文献（References）：**

[1]　HOWARD J B，KAUSCH W J Jr. Soot control by fuel additives[J]. Progress in Energy and Combustion Science，1980，6(3)：263–276.

[2]　TOLLEFSON J. Climate's smoky spectre：with their focus on greenhouse gases，atmospheric scientists have largely overlooked lowly soot particles. But black carbon is now a

hot topic among researchers and politicians[J]. Nature, 2009, 460(7251): 29–33.

[3] PIACENTINI R D, MICHELETTI M I. Connections between black carbon (soot) emission and global warming[J]. Drying Technology, 2016, 34(9): 1009–1010.

[4] GENG Peng, CAO Erming, TAN Qinming, et al. Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 71: 523–534.

[5] WEI Jiangjun, FAN Chenyang, QIU Liang, et al. Impact of methanol alternative fuel on oxidation reactivity of soot emissions from a modern CI engine[J]. Fuel, 2020, 268: 117352.

[6] FAN Chenyang, WEI Jiangjun, HUANG Haozhong, et al. Chemical feature of the soot emissions from a diesel engine fueled with methanol-diesel blends[J]. Fuel, 2021, 297: 120739.

[7] WANG Xiaochen, GAO Jianbing, CHEN Hao, et al. Diesel/methanol dual-fuel combustion: An assessment of soot nanostructure and oxidation reactivity[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 237: 107464.

[8] GHADIKOLAEI M A, WONG P K, CHEUNG C S, et al. Impact of lower and higher alcohols on the physicochemical properties of particulate matter from diesel engines: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 143: 110970.

[9] LIU Fushui, HUA Yang, WU Han, et al. Experimental and kinetic studies of soot formation in methanol-gasoline coflow diffusion flames[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(1): 38–50.

[10] YAN Fuwu, XU Lei, WANG Yu, et al. On the opposing effects of methanol and ethanol addition on PAH and soot formation in ethylene counterflow diffusion flames[J]. Combustion and Flame, 2019, 202: 228–242.

[11] HUA Yang, LIU Fushui, QIU Liang, et al. Numerical study of particle dynamics in laminar diffusion flames of gasoline blended with different alcohols[J]. Fuel, 2019, 257: 116065.

[12] WANG Zisheng, LIU Haiyu, NIU Juntian, et al. Experimental investigation of methanol flame structure visualization in a boiler burner[J]. Fuel, 2025, 384: 133946.

[13] FENG Shunjie, HONG Run, QI Jiawei, et al. Effect of $NH_3$ addition on soot morphology and nanostructure evolution in laminar ethylene diffusion flame[J]. Fuel, 2023, 350: 128845.

[14] LIU Yang, XU Yishu, ZHANG Kai, 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.

[15] ZHANG Kai, XU Yishu, LI Yu, et al. Effects of ammonia on morphological characteristics and nanostructure of soot in the combustion of diesel surrogate fuels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130645.

[16] BRASIL A M, FARIAS T L, KOYLU U O, et al. A recipe for image characterization of fractal-like aggregates[J]. Journal of Aerosol Science, 1998, 29: S1275–S1276.

[17] QIU Liang, CHENG Xiaobei, WANG Xin, et al. Development of a reduced *n*-decane/α-methylnaphthalene/polycyclic aromatic hydrocarbon mechanism and its application for combustion and soot prediction[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(12): 10875–10885.

[18] QIU Liang, CHENG Xiaobei, LI Zhongqiu, et al. Experimental and numerical investigation on soot volume fractions and number densities in non-smoking laminar n-heptane/n-butanol coflow flames[J]. Combustion and Flame, 2018, 191: 394–407.

[19] YEHLIU K, VANDER WAL R L, BOEHMAN A L. Development of an HRTEM image analysis method to quantify carbon nanostructure[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(9): 1837–1851.

[20] VANDER WAL R L. Soot nanostructure: Definition, quantification and implications[C]//SAE Technical Paper Series. SAE International, 2005: 429−436.

[21] ZHU Jinyu, LEE K O, YOZGATLIGIL A, et al. Effects of engine operating conditions on morphology, microstructure, and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(2): 2781–2789.

[22] WAL R V, TOMASEK A J. Soot oxidation: Dependence upon initial nanostructure[J]. Combustion and Flame, 2024, 134: 1–9.

[23] ZHU Lei, XIAO Yao, CHEUNG C S, et al. Combustion, gaseous and particulate emission of a diesel engine fueled with *n*-pentanol ($C_5$ alcohol) blended with waste cooking oil biodiesel[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 102: 73–79.

[24] VANDER WAL R L, STRZELEC A, TOOPS T J, et al. Forensics of soot: C5-related nanostructure as a diagnostic of in-cylinder chemistry[J]. Fuel, 2013, 113: 522–526.

[25] MCENALLY C S, PFEFFERLE L D, ATAKAN B, et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(3): 247–294.