

基于激光诱导炽光法的生物柴油碳烟测量

曹铭锐¹, 张振东^{1*}, 田波²¹上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 201306;²莱斯特大学工程学院, 英国 莱斯特 LE1 7RH

摘要 生物柴油的原料多元化, 制备出的生物柴油理化特性也大不相同, 因此其污染物排放特性需进一步研究。本文利用基于消光法标定的激光诱导炽光技术来测量一系列生物柴油的碳烟体积分数, 以探究含氧生物燃料与传统柴油掺混后的基础碳烟排放特性。结果表明, 纯含氧生物燃料的碳烟体积分数峰值较低, 仅为传统柴油的 7.1%~30.5%。碳烟的形成随着生物柴油掺混比例增加而呈下降趋势, 与含氧燃料掺混传统柴油的碳烟排放特性一致, 而不饱和度较高的生物燃料更倾向于更多的碳烟排放。生物柴油产生的粒径颗粒相对较小, 比传统柴油小了大约 9.5%~41.3%。碳烟颗粒物形貌方面, 生物柴油与传统柴油均呈现出团簇结构, 而高饱和度的生物柴油产生的碳烟颗粒粒径相对较大, 但数量密度较低。

关键词 仪器, 测量与计量; 生物柴油; 碳烟体积分数; 激光诱导炽光; 池火焰; 不饱和度

中图分类号 TK6 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS221852

1 引言

生物柴油作为一种可再生燃料, 其理化性质与传统柴油相似, 并且可在不改变传统柴油机结构的前提下, 利用生物柴油部分替代传统柴油来减少对传统柴油的消耗。从经济角度而言, 生物柴油生产原材料广泛、生产工艺成熟, 其大规模生产制造基础已基本具备且制造经济性良好^[1]。因此, 生物柴油具有发展成大规模应用替代燃料的潜力。与传统柴油相比, 生物柴油掺混到柴油里能减少颗粒物、一氧化碳和碳氢化合物的排放。因此, 在排放要求日益严格的环境法规促使下, 对实验室规模火焰和柴油发动机中生物柴油及其混合物燃烧产生的颗粒物排放进行的研究日益增加^[2-3]。

与长链碳氢化合物燃料相比, 添加生物柴油显著降低了颗粒物排放, 而后者的含氧分子对氧化碳烟具有良好效果。Kholghy 等^[4]利用消光法与热电偶采样法研究了生物柴油替代品(辛酸甲酯/正癸烷混合物, 摩尔比为 50%/50%) 在层流共流扩散火焰中的碳烟形成低于正癸烷、1-癸烯和 5-癸烯, 并进一步分析了酯键对碳烟演变的影响和化学反应机理, 指出了位于中央位置的非饱和键显著增加了碳烟的形成。同样是利用消光法测量技术, Abboud 等^[2]研究得出, 当使用含氧燃料, 碳烟排放的减少与燃料的氧含量密切相关, 而

碳烟的生成与燃料中的官能团有关。这些基础含氧燃料的研究表明了含氧燃料的化学成分对碳烟形成有很大的影响, 但由于消光法是基于点测量的光学手段, 火焰里的二维碳烟分布较难获取, 而一些难以测量的区域(如燃烧室出口)往往会导致信息流失。

碳烟的测量方法主要分为光学诊断方法和化学取样分析两大类。其中, 光学诊断方法具有非介入性, 对火焰及碳烟干扰少, 可得到瞬时碳烟数据。对于碳烟测量的光学诊断方法目前主要有自发光技术、散射法、消光法^[5]、双色法和激光诱导炽光法(LII)^[6-7]。消光法、散射法都是对火焰区域内的单点测量, 获得的测量结果是平均值, 并且很难直接获得测量区域的二维分布图像。为了分析碳烟在火焰空间的分布, 双色法和激光诱导炽光法被引用到碳烟测量研究中, 两者均可以获得测量范围内碳烟体积分数的二维分布^[8]。LII 技术引入了激光片光源技术, 能够获取激光片光照射薄层内瞬时碳烟浓度的二维空间分布, 结合消光法标定可以实现对碳烟体积分数的定量测量^[6]。吴建等^[9]利用 LII 和激光诱导荧光技术测试了不同碳氢燃料的碳烟生成特性。王孟等^[8]发现, 双色 LII 的碳烟测量与光腔衰荡光谱法(CRDS)所获取的路径积分衰减系数得到很好的拟合。Lemaire 等^[10]运用 LII 技术广泛研究了柴油、柴油替代品、油菜籽甲酯(RME)和不同 RME 替代品的湍流喷射火焰中的碳烟和多环芳香烃

收稿日期: 2022-10-20; 修回日期: 2022-12-11; 录用日期: 2022-12-30; 网络首发日期: 2023-01-10

基金项目: 科技部国际科技交流项目(21Z010802213)

通信作者: *ctchong@sjtu.edu.cn

(PAHs) 的形成, 并得出结论: 在纯 RME 火焰中测量的碳烟体积分数约为纯柴油的 16%。同样是 LII 技术, Das 等^[11]将其运用于研究双键对酯类碳烟生成的影响, 并深入了解了酯类碳烟生成趋势对其化学结构和非饱和度的强烈依赖性。由此可见, LII 技术已在碳烟测量方面获得广泛的应用。

针对生物柴油的原料多样性, 所生产的燃油理化特性不同, 导致碳烟生成产率不同^[12]。然而, 生物柴油的碳烟生成机理研究相对匮乏。因此, 本文针对生物柴油的理化特性差异, 选取不同饱和程度的动植物油脂制备的生物柴油, 通过可控的池火焰燃烧装置, 利用消光法校准激光诱导白炽光技术, 探讨碳烟生成的基础特性, 揭示含氧生物燃料的碳烟生成机理。激光诱导白炽光技术的运用不仅能定量测量碳烟体积分布, 同时也能揭示碳烟在火焰里的二维空间分布, 进而对比不同生物柴油及掺混燃料的碳烟分布结构。通过无扰式光学测量手段, 研究了生物燃料里的化学成分对碳烟形成的影响。

2 实验装置及研究方法

2.1 池火焰燃烧器与实验工况

本研究所采用的燃烧设备是一种层流并以空气为协流的液体燃料池火燃烧器(图 1)。该燃烧器主要由一个不锈钢燃料杯(直径为 20 mm, 深度为 20 mm, 壁厚为 2.5 mm)、杯架, 以及一个空气协助流空气管(直径为 96.8 mm)所组成。燃烧器连接着燃油箱(直径为 100 mm), 通过燃油水平的压差使燃料在燃烧后可及时得到补给, 以维持燃油在燃烧杯的高度, 使得燃烧速率不会因油量变化而异。燃烧杯底部外侧置放了一个陶瓷加热板(直径为 24 mm, 额定电压为 12 V, 加热温

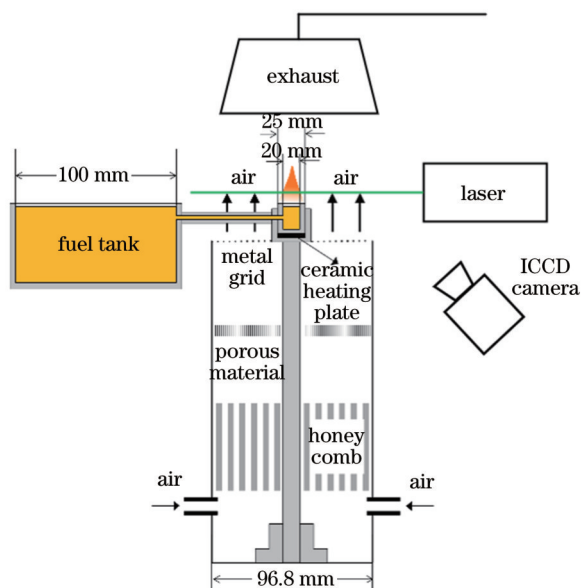


图 1 层流池火焰燃烧器

Fig. 1 Laminar pool flame setup

度 $\leq 240^\circ\text{C}$), 用于燃料加热, 使燃料在火焰池里燃烧的温度保持在 200°C 左右。燃油杯侧壁插入一个 K 型热电偶以监控燃油温度。池火焰后被协流空气围绕着, 以减少外界空气对火焰的扰动。协流空气的出口流速维持在 18.2 cm/s , 生成的池火焰是层流状态且稳定。

生物燃油在池火焰燃烧情况下不受外界控制, 因此其燃油消耗率会因燃油而异。影响池火焰的燃油消耗率主要因素包括燃油的理化特性、火焰的传热特性以及火焰池的结构。如图 2 所示, 在稳定燃烧条件下的, 柴油(D0)与棕榈(P)及鸭脂(D)生物柴油的燃料质量消耗率相似, 但略高于鹅(G)、米糠(R)及废弃餐饮油(W)生物柴油。

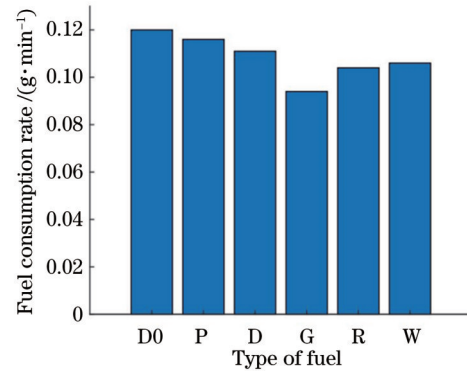


图 2 测试燃油在池火焰工况下的平均消耗率

Fig. 2 Average fuel consumption rate tested under pool flame condition

2.2 激光诊断碳烟系统

本研究的碳烟测量采用二维激光诱导炽光技术。激光源为 $10\sim 25\text{ Hz}$ 频率发射的 532 nm Nd:YAG 激光器(Litron nanoPIV)。激光光束通过两片柱面透镜(焦距分别为 -25 mm 和 100 mm , 在 532 nm 的波长透光率大于 95%), 形成一个宽度约为 80 mm 的平行光片。光片经过一个宽度为 0.5 mm 、高度为 33 mm 的狭缝, 其上下和左右光强较弱的部分被裁剪掉, 形成了一个高度为 33 mm 的矩形光片。激光面穿过火焰中心, 由激光激发的炽光 LII 信号被装有紫外镜头(Nikon AF Micro Nikkor 60 mm , $f/5.6$)和带通滤镜(Thorlabs FB400-40, 中心带通式, 中心波长为 $(400\pm 8)\text{ nm}$, 半峰全宽为 40 nm , 400 nm 中心透光率为 48%)的 ICCD 相机(LaVision Nanostar, $1024\text{ pixel}\times 1280\text{ pixel}$)成像采集。此光路的搭建设计能将 PAH 荧光、 C_2 辐射和火焰自然光辐射的干扰降至最低^[13]。ICCD 相机拍摄时相对激光脉冲有 20 ns 的延迟, 以避免多环芳烃荧光信号(PAH LIF)和残留激光散射的干扰。ICCD 相机的快门时间较短, 为 30 ns , 可避免测量结果偏向于较大的颗粒物^[14]。图 3 展示了二维激光诱导的光路设计与燃烧器的相对摆放位置。

为了在炽光信号峰值区域内进行实验, 实验前将

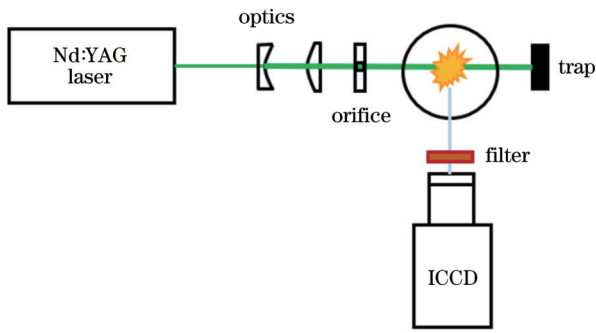


图 3 二维激光诱导炽光的光路设计

Fig. 3 Optical path design of 2D laser-induced incandescence

各燃料激发的激光诱导炽光信号对激光光片能量密度的响应做了标定。本研究在不同激光能量密度下,对六种燃料池火焰在高度 33~66 mm 的平均 LII 信号强度进行了测量,并且对于每种燃料的 LII 响应曲线,均由其对应的最大值进行统一归化。图 4 为柴油及废弃餐厨柴油生物柴油的 LII 响应曲线。

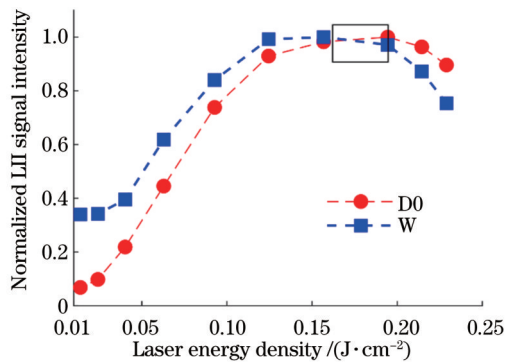


图 4 归一化 LII 信号强度与激光能量密度的关系

Fig. 4 Relationship between normalized LII signal intensity and laser energy density

激光诱导炽光的信号随着激光能量密度的增加而迅速上升,随着碳烟颗粒温度的升高,达到升华点(约 3500 K),炽光信号达到一个峰值,并且此时响应曲线较为平缓,表明炽光信号已经达到饱和,并且对于激光能量密度不敏感。经过此饱和区间之后,由于碳烟颗粒升华愈发显著,消耗大量能量,LII 信号随着激光能量的增强不升反降。选取饱和区间的能量值进行实验能确保较强的信噪比,同时也可以减少由于激光能量波动而引起的误差^[13]。本研究最终选择的激光能量密度约为 0.16 J/cm²,如图 4 中黑色矩形线框区域所示。激光光片沿着高度的强度分布由一个装满罗丹明 6G 染料甲醇溶液的小容器来进行标定,显示光片沿高度的强度变化在 10% 以内,并且在光片任何位置,光片能量密度随时间的波动在 5% 以内,由于在激光信号的峰值区域进行实验,LII 信号对于激光强度的微小波动并不敏感^[14-15],因此而造成的 LII 信号的波动可以忽略不计^[16]。此标定方法的细节可参考文献^[17]。

激光诱导炽光技术测量中所使用的激光能量密度设置需足以激发出强炽光信号。每个能量密度下的激光诱导炽光信号代表在 20 Hz 的拍摄频率下减去背景基础值后 200 幅图像的平均值。该平均值是根据燃烧器杯口(HAB)出口 0~32 mm 高度之间的平均信号强度获得的。测量之前,燃料池的表面均保持在杯口下方 1 mm 处,以保持火焰高度的一致性。由于使用了燃油箱并连接了燃烧池,燃料在杯里的水平位并未因燃烧而下降。

在研究生物柴油与柴油的掺混时,本文假设激光诱导炽光信号对于激光能量密度的依赖性与纯燃料情况相似,主要原因是由于所有响应曲线是介于纯生物柴油及柴油之间。激光片的能量分布图也在前期的工作中被仔细表征过^[17-18]。结果表明,激光片的局部强度波动小于 5%,而由空间通量波动引起的响应误差小于 6%。本研究的 32 mm×32 mm 的成像区域里,空间分辨率为 40 μm/pixel。然而,在高碳烟含量的情况下,激光诱导炽光存在着信号在火焰中被屏蔽的现象(signal trapping),导致相机捕获到的炽光信号比实际信号弱^[13,18]。为了解决该问题,利用了一种基于迭代的反卷积方法来校正二维激光诱导炽光技术图像的方法,以提供更为准确的定量测量结果^[13]。通过消光法对激光诱导炽光技术进行标定^[13],结合处理信号屏蔽的现象校对方法,不同生物燃料的二维碳烟浓度分布得以测量。消光法是目前被广泛使用的激光诱导炽光技术的定量标定方法,其原理是基于瑞利近似^[14],碳烟颗粒体积分数与 LII 信号强度成正比,比例系数称之为 LII 标定系数,记为 K_{LII} ,碳烟颗粒体积分数为 f_v ,LII 信号强度为 S_{LII} ,则根据定义有

$$K_{LII} S_{LII} = f_v \quad (1)$$

所以,在 LII 信号可通过实验测得的情况下,只要得到标定系数 K_{LII} ,即可通过线性标定的方法得到碳烟体积分数分布。对于非均匀碳烟分布场,对上式两边分别求积分,可得:

$$K_{LII} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{LII} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f_v dx \quad (2)$$

式(2)显示标定系数 K_{LII} 是两个积分的商。其中左侧积分可通过 LII 图像得到,而右侧积分可以通过单点消光法测得。根据 Lambert-Beer 定理,所有介质对于光的吸收^[14]遵循下式:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-K_{ext} dx} \quad (3)$$

式中: I_t 和 I_0 分别为光线的透射强度和入射强度; dx 为光线在介质中传播的距离,如图 5 所示。

根据瑞利近似^[14],消光系数 K_{ext} 定义为

$$K_{ext} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} f_v \quad (4)$$

在非均匀介质中, K_{ext} 不是常数,此时为了求得光线在一段介质中的总消光量 P_0 ,需要求得消光系数沿

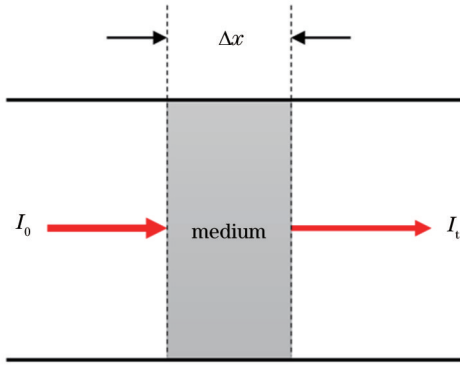


图 5 消光系数和透射/入射强度比的关系

Fig. 5 Relationship between extinction coefficient and transmission/incident intensity ratio

着激光传播路径的积分:

$$P_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{\text{ext}} dx = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} f_v dx. \quad (5)$$

整理式(5),并结合式(2),可得到标定系数 K_{LII} 的计算式为

$$K_{\text{LII}} = \frac{\lambda P_0}{6\pi E(m) \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{LII}} dx}. \quad (6)$$

由于通过 ICCD 相机得到的 LII 信号为每个像素的离散值,故可将式(6)中的积分离散化为对于每个像素的求和,则标定系数的值可由下式得到:

$$K_{\text{LII}} = \frac{\lambda P_0}{6\pi E(m) \sum S_{\text{LII}} \Delta x}. \quad (7)$$

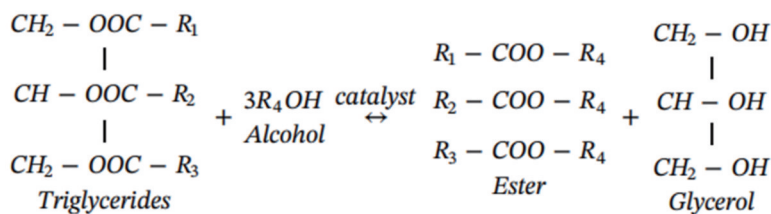
需要指出的是,由于本研究产生的碳烟颗粒具有类似的光学性质^[14],故仅对柴油(D0)火焰的 HAB 为 25 mm 这一高度进行标定,获得的标定系数可用于其他所有 LII 图像。

本研究中 LII 测量的误差分为两部分:随机误差和系统误差。1)随机误差主要由火焰的随机微小抖动、激光的能量波动、相机 CCD 的扰动等随机测量因素引起,这部分误差可以由每个工况 200 张的 LII 图像

在每个测量点位上的信号标准差计算出来,计算可得小于 6%;2)系统误差主要由 LII 的标定过程引起。因为 LII 的标定过程要用到碳烟颗粒对于激光的吸收函数 $E(m)$,如式(5)所示,而 $E(m)$ 的准确值目前在领域内仍无统一结论^[16],并且由于碳烟的生成燃料、成熟程度等原因, $E(m)$ 的值对于不同火焰产生的碳烟颗粒并不一定相同^[16]。不同的研究者测量出的 $E(m)$ 的值相对误差大于 50%。本文所采用的值为广泛采用的 0.26^[19]。然而由于 $E(m)$ 的准确值未知,所以由 $E(m)$ 引起的绝对误差并不好估计。不过根据式(4), $E(m)$ 对于碳烟颗粒测量的影响为线性,所以对于本研究中各种燃料的影响没有区别,考虑到本文的所有结论均是基于所测燃料碳烟生成的横向比较,因此这一误差并不影响本文的结论。

2.3 实验原料

本文所测试的生物柴油来源包括棕榈油、鸭脂、鹅脂、餐厨废油及米糠。这些油脂一般是由几种不同的脂肪酸甲酯构成,可以通过酯交换过程炼制成生物柴油。酯交换的典型反应如图 6 所示。通过气相色谱仪(GC, Agilent 7620A)的检测,各种生物柴油的组成如表 1 所示。表中不同生物柴油的原料以不同英文字母代表(P:棕榈油;D:鸭脂;G:鹅脂;R:米糠;W:废弃餐饮油)。棕榈油、鸭脂、鹅脂和米糠生物柴油是通过利用商品原油作为物料炼制而成,而废弃餐饮油则取于餐馆,通过前期的预处理及化学反应炼制而成(图 7)。废弃餐饮油脂先经过真空处理去除杂质。之后,油脂和甲醇及碱性氢氧化钾(KOH)在催化反应下进行酯交换过程。KOH 催化剂的载体的质量分数设为 1%,而甲醇及油脂的摩尔比例设为 6:1,在 60 °C 下进行混合。4 h 反应结束后,通过水洗去除杂质,并将甘油与生物柴油进行分离。表 1 展示了生物柴油的甲酯组分及相应的分子结构。例:C12 表示月桂酸是由 12 个碳原子组成的直线主链,含零个 C=C 不饱和碳键。传统的商业柴油则被选为对比的基准燃料,以及与生物柴油掺混的燃料,以研究碳烟污染物的生成。

图 6 酯交换过程的主要反应^[12]Fig. 6 Main reactions in transesterification process^[12]

生物柴油和甲酯的理化特性及元素质量分数显示在表 2 中。生物柴油的平均主碳链长度为 17~18,由不同甲酯组分组成。然而,由于生物柴油含有氧分子,同时也因为甲酯组分含有不饱和碳-碳键,导致热值、不饱和程度、分子式等理化特性有所不同。生物燃料

的氧气质量分数约 12%,而总不饱和度介于 0~0.4 之间。表 2 的燃油不饱和度是通过每种组分的摩尔分数乘以 C=C 双键的数量计算得出。相比传统柴油的热值(43.1 MJ/kg),含氧生物柴油的热值一般略低 10 百分点~15 百分点。生物柴油的氧和氢的质量分数分别

平均为 0.11 和 0.13, 平均分子量为 285~294 g/mol。

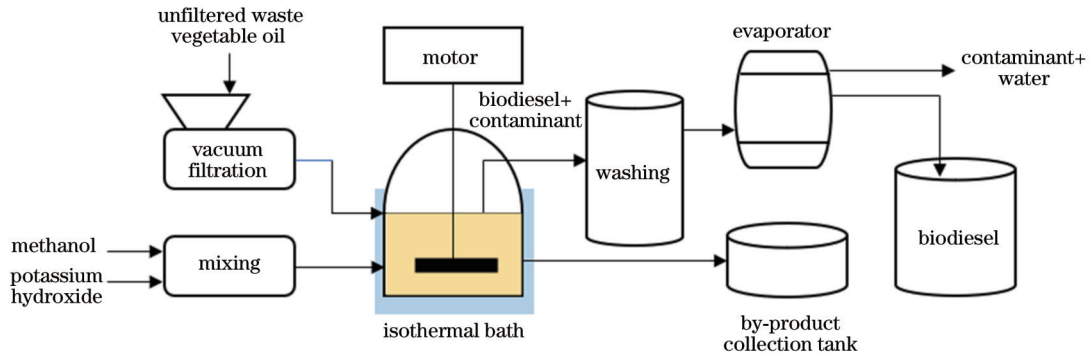


图 7 废弃餐饮油生物柴油的制备过程——预处理及酯交换过程

Fig. 7 Preparation process of biodiesel from waste cooking oil—pretreatment and transesterification processes

表 1 生物柴油的组成(体积分数)

Table 1 Composition of biodiesel (volume fraction)

unit: %

Composition	Structure	W	P	D	G	R
Lauric acid (C12:0)		—	—	—	—	—
Myristic acid (C14:0)		1.1	0.3	0.9	0.4	0.4
Palmitic acid (C16:0)		40.9	13.9	31.7	26.8	21.6
Stearic acid (C18:0)		46.1	60.2	56.5	58.8	43.1
Oleic acid (C18:1)		11.9	17.2	11.0	13.1	32.1
Linoleic acid (C18:2)		—	6.8	0	0.9	1.2
Linolenic acid (C18:3)		—	1.6	0	0	1.6

表 2 生物柴油的物理性质^[20]

Table 2 Physical properties of biodiesel^[20]

	D0	W	P	D	G	R
Heating value $\Delta H / (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	43.1	37.2	40.6	39.4	39.4	37.5
Unsaturation	—	0.12	0.36	0.11	0.15	0.39
Average carbon chain	—	17.1	17.7	17.3	17.5	17.6
Molecular weight $/(g \cdot \text{mol}^{-1})$	170	286	293	288	290	291
Molecular formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36.0}\text{O}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$

3 分析与讨论

3.1 二维碳烟分布及体积分数

图 8 为测试燃料与柴油在不同比例掺混下的池火焰照片。下列对应的是从燃烧池口高度(HAB)为 0~32 mm 的碳烟体积分数。在每一组火焰序列中,生物燃油与柴油的体积混合比例为 0%~100%, 分别以英文字母及百分比数字代表。例如, P20 代表 20% 的棕

榈生物柴油、80% 的柴油。从图 8 可见, 在不同掺混比例下, 池火焰的高度有明显差异, 特别是随含氧燃料的比例增加, 火焰的高度呈下降趋势, 高度范围涵盖 28~90 mm 以上(含碳烟火焰)。所有纯生物柴油的可见火焰高度相近, 在测试工况下高度最低, 而纯柴油的火焰高度则为最高。火焰的高度随着含氧燃料的比例下降, 呈近线性关系。在生物燃料的比例为 20% 和 40% 的情况下, 火焰尖端会散发出可见的未完全燃烧碳烟,

因此火焰的实际高度并不太明确。当生物燃料的比例大于 60% 时, 火焰尖端不再出现碳烟, 意味着所产生的碳烟在火焰里被氧化。

对于碳烟体积分数的分布, 生物燃油火焰系列均可观察到随含氧燃料比例的增加, 碳烟体积分数随之而降, 与其他含氧燃料的碳烟排放趋势一致^[13]。对于

小于 40% 含氧燃油比例的火焰, 碳烟明显主要分布于火焰翼侧, 而 60% 以上的碳烟主要生成于火焰中心区域。传统柴油则呈现出较高的碳烟体积分数, 尤其当碳烟在接近 HAB 为 15~20 mm 时已达到峰值, 而含氧燃料的掺混不仅降低了火焰的高度, 其碳烟生成也被抑制。

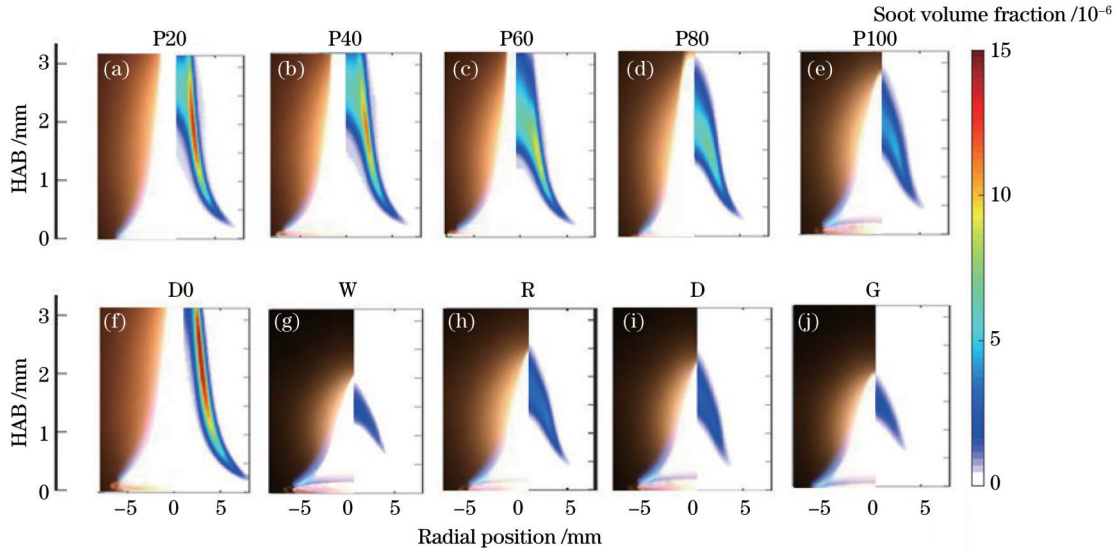


图 8 火焰实际图(左侧)与相应的碳烟体积分数分布图(右侧)。火焰的二维碳烟体积分数范围介于 HAB 为 0~32 mm。不同棕榈油与柴油混合比例:(a)20%;(b)40%;(c)60%;(d)80%;(e)100%,以及(f)传统柴油;(g)废弃餐饮油;(h)米糠;(i)鸭脂;(j)鹅脂生物柴油的火焰及相应的碳烟体积分数分布图

Fig. 8 Actual flame images (left) and corresponding soot volume fraction (SVF) distribution images (right). 2D SVF of flame is derived from HAB of 0~32 mm. Flame appearance and soot volume fraction distribution of different blend fraction of palm biodiesel at (a) 20%, (b) 40%, (c) 60%, (d) 80%, and (e) 100% with diesel, and neat biodiesel from (f) conventional diesel, (g) waste cooking oil, (h) rice bran, (i) duck, and (j) goose

图 9 对比了每个二维碳烟分布图里的碳烟体积分数峰值。随着生物柴油的掺混比例增加, 碳烟体积分数的峰值呈近线性的下降趋势。在大多数的混合比例当中, 两种纯甲酯所产生的碳烟体积分数峰值最小, 而棕榈油(P)和米糠(R)的峰值却最高。这可归咎于燃料的不饱和程度。P和R的不饱和度分别为 0.356 和 0.394, 是测试的生物柴油中不饱和度最高的燃料, 凸显了碳-碳双键对碳烟形成的影响。对比其他生物柴油, 高饱和度的D(不饱和度为 0.110)的碳烟体积峰值仅为纯R的 50%, 而后的不饱和度为 0.394, 表明了碳烟与燃料饱和度的关联。随着燃料的不饱和度增加, 碳烟的形成会随之增加。

对于柴油与生物柴油的混合, 当生物柴油的掺混比从 0 增加至 80% 时, P 的碳烟体积峰值比纯柴油降低了 52.8%。D、G、R、W 的碳烟体积峰值则分别降低了 58.7%, 59.0%, 47.1%, 67.2%。表明了生物柴油的掺混能抑制碳烟的生成。在某些混合工况下, 会出现一些峰值线的交叉, 不排除是测量时不确定性的影响, 但总体的趋势对于所有含氧燃料都是一致的。

生物燃料生成的总碳烟体积显示于图 10 中, 展示

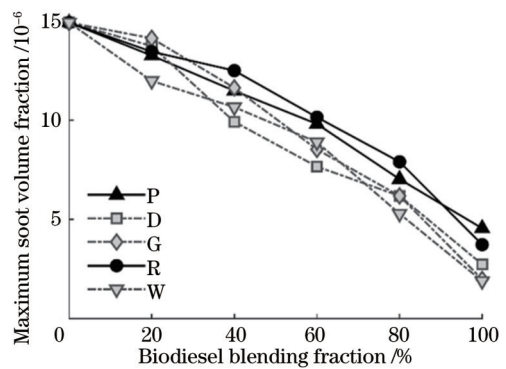


图 9 碳烟体积分数峰值与生物柴油掺混比例的关系
Fig. 9 Relationship between soot volume fraction peak value and biodiesel blending fraction

了与最大体积分数类似的趋势。由于 D0 的火焰较长, 在本实验中因激光光片尺寸的限制, 激光并没有覆盖整个火焰。因此, 图 10 并未将 D0 纳入图中进行比较。结果显示, 随着生物柴油的掺混比例增加, 碳烟的总体积分数呈下降关系。P 和 R 生物柴油的总体碳烟体积分数在 40% 或更高的比例下要比其他含氧燃料更高。

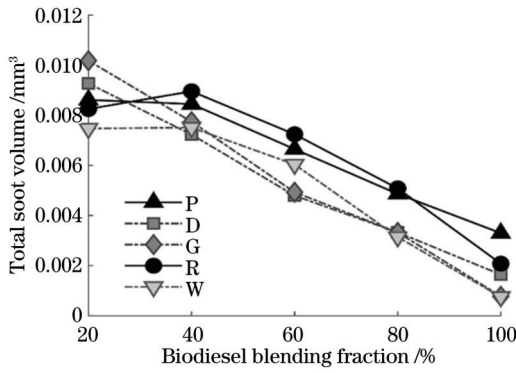


图 10 碳烟总体积与生物柴油掺混比例的关系

Fig. 10 Relationship between total soot volume and biodiesel blending fraction

3.2 池火焰结构与火焰温度关系

为了研究池火焰燃料蒸发对火焰温度和结构的影响,本研究采用扩散火焰混合率关系以及火焰绝热温度的方法^[15]计算了所有测试火焰的理论火焰温度,如图 11 所示。为了对比不同生物柴油的层流扩散火焰温度,本文假设层流池火焰及气化层流扩散火焰大致相同,尽管前者的燃料气化过程更为复杂些。生物柴油之间的理化特性差异导致火焰温度不同。棕榈生物柴油的扩散火焰温度最高,而鸭脂、鹅脂相似,相比废弃餐饮油及米糠,生物柴油的火焰温度更高。在与柴油低比例的混合下,火焰温度的区别显得更小。火焰温度对碳烟形成具有一定的影响。纯棕榈生物柴油火焰温度最高,理论上更倾向于高碳烟排放,与图 9 的结果一致,但米糠生物柴油却呈相反趋势,较低的火焰温度却排放与棕榈生物柴油相当的碳烟量。这有可能是后者的化学效应相比热效应成为更为主导的因素。

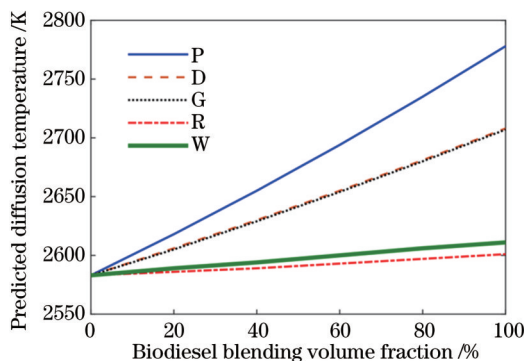


图 11 预测扩散火焰温度与生物柴油混合体积分数的关系

Fig. 11 Relationship between predicted diffusion flame temperature and biodiesel blending volume fraction

可见火焰高度与计算的火焰温度的关系展示于图 12 中。虽然扩散火焰温度对于不同生物柴油有所区别,但对于可见火焰高度的差别并不明显。这也解释了图 7 所呈现的生物柴油火焰图的高度相对一致,表明了扩散火焰与池火焰的物理特性相似度。随着扩散

火焰温度的增加,火焰高度呈下降趋势,特别是棕榈生物柴油。火焰温度偏低的米糠及废弃餐饮油生物柴油则显示出较弱的火焰高度及火焰温度的关联性。

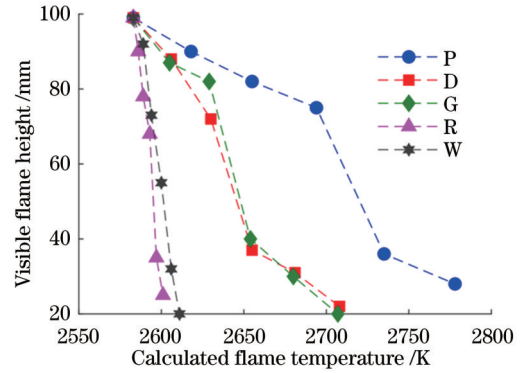


图 12 可见火焰高度与计算的火焰温度的关系

Fig. 12 Relationship between visible flame height and calculated flame temperature

在 Roper 扩散火焰模型理论研究中^[21],圆形射流浮力主导层流扩散火焰 H_f 可通过下式表示:

$$L_{f,thy} = \frac{Q_F(T_\infty/T_F)}{4\pi D_\infty \ln(1+1/S)} \left(\frac{T_\infty}{T_f} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

式中: T_∞ 、 T_f 和 T_F 分别为环境温度、火焰温度和燃料温度; S 为化学计量摩尔氧化物-燃料比; D_∞ 为氧化物在 T_∞ 处的平均扩散系数。在 Roper 后续的研究^[22]中,将实验测得的 H_f/Q_F 与 $1/\ln(1+1/S)$ 进行线性拟合,得到式(9)的值为一常数 $1330 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}$:

$$\frac{1}{4\pi D_\infty} \left(\frac{T_\infty}{T_f} \right)^{2/3}. \quad (9)$$

根据 $1330 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}$ 得到了 1500 K 时被测火焰的平均温度。此外,对于实验火焰,将式(8)简化为

$$L_{f,expt} = 1330 \frac{Q_F(T_\infty/T_F)}{\ln(1+1/S)}. \quad (10)$$

然而,在本研究中,燃料在进入火焰前是经过加热的,因此预计 T_f 将高于 1500 K。如图 10 所示,所测燃料的绝热火焰温度计算均在 2550 K 以上。虽然由于碳烟辐射散射的存在,火焰的碳烟生成区域以上的实际火焰温度低于绝热温度,但在本研究中,使用基于固定的 1500 K 火焰温度的公式(10)来估计火焰高度可能并不适用。如果考虑变量 T_f ,式(8)在本研究中可能更适合用来预测火焰高度 H_f 。本文使用式(8)计算了 H_f 作为绝热温度, T_f 的函数对应所有测试的纯生物燃料的情况,结果如图 13 所示。

由图 13 可知,对于本研究所测试的生物柴油, H_f 与火焰温度 T_f 有明显的依赖关系。在 1500 K 时, P 的预期火焰高度为 27 mm。在 2500 K 左右, P 的火焰高度约为 21 mm,远低于图 8 展示的实际火焰高度。然而在 2890 K 时,预测火焰高度 19 mm 较为接近测得的火焰实际高度 26 mm。这说明测试火焰中的碳烟辐

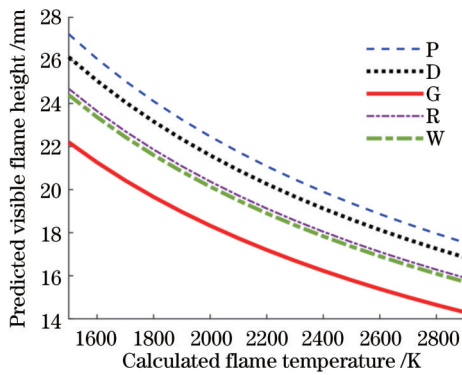


图 13 根据 Roper 模型预测的可见火焰高度与计算的火焰温度的关系

Fig. 13 Predicted visible flame height based on Roper's model as a function of calculated flame temperature

射对于火焰温度有巨大影响。由于其存在,高碳烟体积分数的火焰温度低于理论温度,造成碳烟颗粒的氧化速率变慢,火焰中反应物的反应时间变长、火焰变高。此外,Roper 等^[22]在其研究中发现,对于 H_f/D 的比值(火焰高度与燃料口直径之比)小于 6 的较低火焰,火焰中反应物的轴向扩散不可忽视。轴向扩散的忽略导致对 H_f/D 较低火焰 H_f 的过高估计。本研究所测火焰的 H_f/D 均小于 6,因此使用式(8)是可行的。此外,较高的火焰温度也增加了混合物的扩散率 D , D 的值^[1]为

$$D = D_{\infty} \left(\frac{T_f}{T_{\infty}} \right)^{1.67} \quad (11)$$

如式(11)所示,被测火焰的高温进一步增加了混合物的扩散系数 D ,增强了 Roper 模型对火焰高度的高估。此外,生物柴油和柴油是完全不同的两种燃料,生物柴油是含氧甲酯,而柴油是由较长的碳链组成的。由于成分的不同,两种燃料的碳烟生成特性、燃烧特性、放热特性和火焰结构预计会有所不同。以简单的扩散喷射火焰为例,许多研究表明,生物柴油与柴油混合时,火焰高度会降低。Abboud 等^[2]的研究表明,在柴油/生物柴油的混合燃烧中,随着生物柴油成分的增加,火焰高度呈下降趋势。随着生物柴油混合率的增加,碳烟生成也明显减少,这与本研究的发现相符。

3.3 碳烟形貌及粒径分布特性

当含氧燃料在池火焰工况下燃烧时,在火焰高度 HAB 为 20 mm 处收集碳烟颗粒样品,并使用扫描电子显微镜(LEO GEMINI 1530VP FEG-SEM)系统进行分析。图 14 对比了不同纯含氧燃料生成的碳烟颗粒。SEM 图片显示,基本碳烟颗粒的可见形状接近球形,而这些颗粒连接着并形成团簇结构。得出的结果与此前生物柴油扩散火焰中产生的碳烟的形貌十分相似^[4]。本文对 SEM 图像里的碳烟进行随机 100 个的抽选,并分析统计了 100 个可见的初始碳烟颗粒,得出的粒径分布图如图 14 所示。

碳烟颗粒物的粒径符合正态分布,因此将直径分布的最佳对数正态拟合应用于每种情况,以得出几何平均直径 D_m 。结果表明,柴油的 D_m 为 63 nm,相对于其他含氧燃料粒径较大。P、D、G、R、W 的 D_m 分别为 57、46、41、53、37 nm。由此可见,碳烟体积分数越高的情况下,产生的 D_m 也会较大。通过式(12)可对不同工况下的碳烟颗粒物数量密度进行估算:

$$N_p = \frac{6f_v}{\pi D_m^3} \quad (12)$$

基于用式(12)估算的每个纯燃料工况下碳烟颗粒数量密度列于表 3 中。由表 3 可见,与传统柴油相比,生物燃料虽然生成的总体碳烟体积较少,但颗粒数量并不少于柴油,其中 D 和 G 两种燃料甚至产生更多的碳烟颗粒。在生物柴油当中,燃料饱和程度越高的两种燃料 D 和 G 也较更不饱和的 P 和 R 生成了更多的碳烟颗粒,结合脱氢加乙炔 HACA 理论^[23],可推测对于柴油和生物柴油的碳烟生成,相比于颗粒成核,颗粒表面增长是更显著的增加总体碳烟生成的途径。燃料的不饱和度增加了颗粒表面生长物质乙炔(C_2H_2),这也解释了较低饱和度的生物燃料更倾向于生成更多碳烟——即使其成核过程并不显著高于高饱和度生物燃料。

表 3 燃油在池火焰工况下的碳烟颗粒的粒径和数量密度
Table 3 Soot particle diameter and density of different fuels under pool flame condition

Fuel	Mean diameter /nm	Particle density N_p / (10^{14} m^{-3})
D0	63	1.35
P	57	1.26
D	42	1.53
G	39	1.74
R	55	1.24
W	37	1.28

4 结 论

本文采用消光法校准的激光诱导白炽光技术测量了五种生物柴油、柴油及含氧燃料与柴油掺混的层流池火焰所生成的碳烟体积分数。尽管生物柴油的甲酯组分不同,导致燃烧时的火焰温度不同,但与碳烟排放的关联性不强。在宏观的模型预测中,生物柴油之间的火焰高度区别不大,与实验结果一致。从理化特性角度而言,虽然生物柴油之间的氧质量分数相似,但饱和程度因不同甲酯组分而大不相同。生物柴油的饱和度与碳烟形成具有关联性,不饱和度较高的生物柴油更倾向于生成较多的碳烟颗粒。对于柴油与生物柴油的混合燃料,随着生物燃料组分的增加,碳烟生成也随之下降,呈现出近线性的关系。纯含氧燃料的碳烟体积分数峰值为传统柴油的 7.1%~30.5% 之间,表

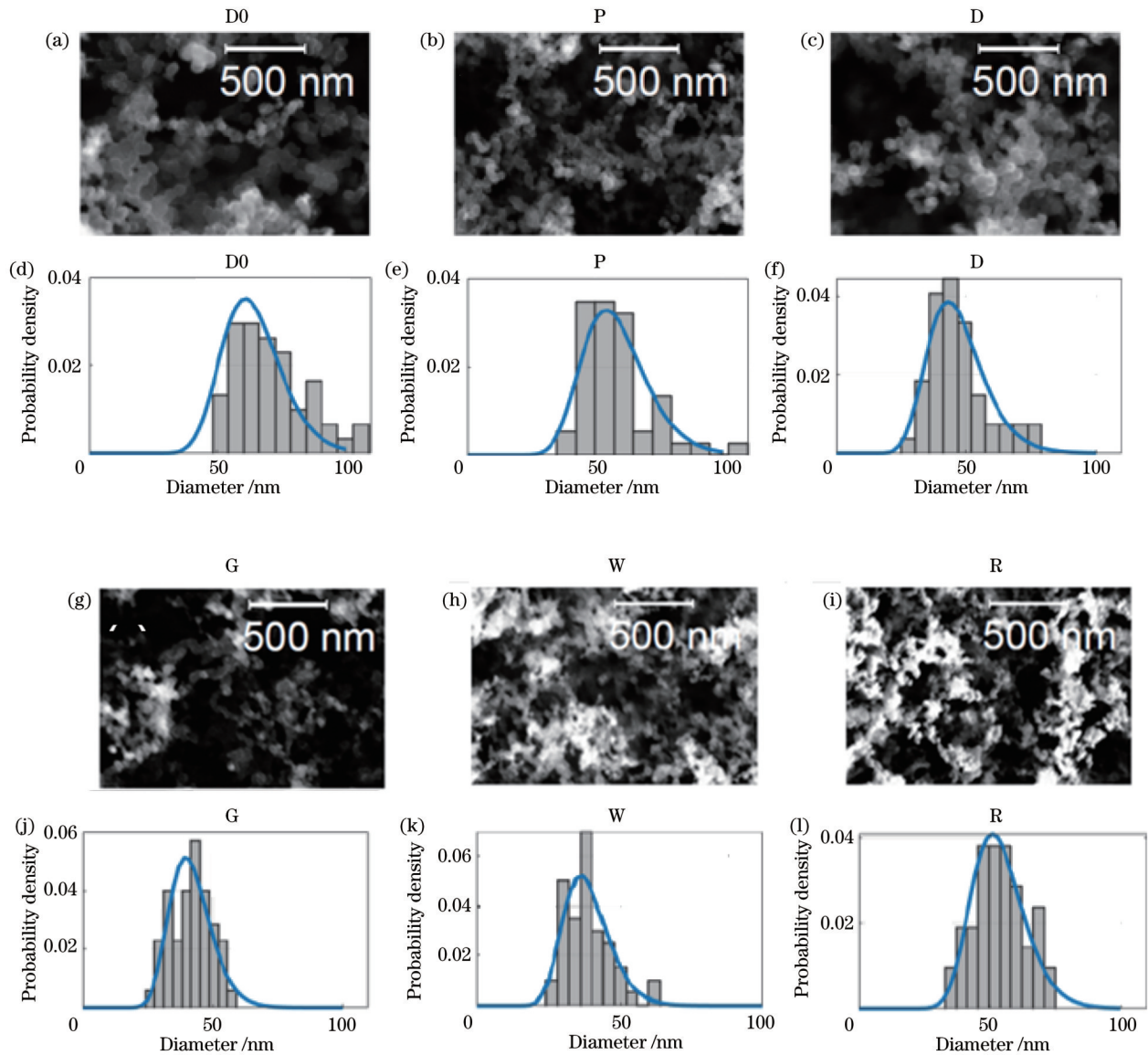


图 14 碳烟颗粒物的 SEM 图像及平均粒径分布。(a)~(c), (g)~(i) 碳烟颗粒的 SEM 图像;(d)~(f), (j)~(l) 颗粒物的平均粒径分布。D0、P、D、G、W 和 R 分别代表柴油、棕榈、鸭脂、鹅脂、废弃餐饮油及米糠生物柴油。颗粒物直径分布的最佳对数正态拟合以曲线显示

Fig. 14 SEM images of soot particles and mean particle diameter distributions. (a)–(c), (g)–(i) SEM images of soot particles; (d)–(f), (j)–(l) mean particle diameter distributions. D0, P, D, G, W, and R represent diesel, palm, duck, goose, waste cooking oil, and rice bran biodiesels, respectively. Best lognormal fitting of particle diameter distribution is shown as a curve

明含氧燃料能有效抑制碳烟的生成。通过电子显微透视镜分析,相对于不饱和度较低的燃料,高不饱和度燃料更倾向于生成较大的碳烟颗粒,但颗粒物数量密度相对较低。后者的不饱和 C-C 双碳键在氧化过程当中更倾向于生成乙炔或苯,为火焰提供碳烟生成的初始物质及表面增长物质。较长碳链的甲酯更倾向于生成更多的碳烟,而碳烟颗粒物的粒径也会更大。本文证实了生物柴油的碳烟生成会因甲酯组分而异。为了更好地研究并展现生物柴油的碳烟排放情况,所采用的反应机理模型需根据原物料的特点,考虑不同甲酯组分的配比及理化特性,以构建合适的反应子机理模型。

参 考 文 献

- [1] Chong C T, Ng J H, Ahmad S, et al. Oxygenated palm biodiesel: ignition, combustion and emissions quantification in a light-duty diesel engine[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 101: 317-325.
- [2] Abboud J, Schobing J, Legros G, et al. Impacts of ester's carbon chain length and concentration on sooting propensities and soot oxidative reactivity: application to diesel and biodiesel surrogates[J]. Fuel, 2018, 222: 586-598.
- [3] Feng Q Y, Jalali A, Fincham A M, et al. Soot formation in flames of model biodiesel fuels[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(5): 1876-1893.
- [4] Kholghy M R, Weingarten J, Sediako A D, et al. Structural effects of biodiesel on soot formation in a laminar coflow diffusion flame[J]. Proceedings of the Combustion Institute,

- 2017, 36(1): 1321-1328.
- [5] 刘卫平, 马志亮, 韦成华. 不稳定分布的碳烟消光表征方法及规律分析[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(11): 111006.
Liu W P, Ma Z L, Wei C H. Extinction characterization method and extinction tendency analysis for soot with unsteady distribution[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2015, 27(11): 111006.
- [6] 何旭, 马骁, 王建昕. 光学诊断在柴油机缸内碳烟测试中的应用[J]. 车用发动机, 2007(3): 8-13.
He X, Ma X, Wang J X. Optical diagnostics for soot measurement in the cylinder of diesel engine[J]. Vehicle Engine, 2007(3): 8-13.
- [7] 刘卫平, 马志亮, 张振荣, 等. 激光诱导炽光法与消光法诊断烧蚀羽烟消光性能[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(4): 041018.
Liu W P, Ma Z L, Zhang Z R, et al. Ablating soot extinction characteristics diagnosis using laser induced incandescence and light extinction methods[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2015, 27(4): 041018.
- [8] 王孟, 张焰峰, 陈军, 等. 双色激光诱导炽光法结合光腔衰荡光谱技术测量碳烟颗粒的研究[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0304002.
Wang M, Zhang Y F, Chen J, et al. Measurement of soot particles by two-color laser-induced incandescence method combined with cavity ring-down spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0304002.
- [9] 吴建, 陈玲红, 周剑武, 等. 扩散火焰中燃料种类对碳烟演变过程的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(4): 0411001.
Wu J, Chen L H, Zhou J W, et al. Effects of fuel types on soot evolution in diffusion flames[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(4): 0411001.
- [10] Lemaire R, Bejaoui S, Therssen E. Study of soot formation during the combustion of Diesel, rapeseed methyl ester and their surrogates in turbulent spray flames[J]. Fuel, 2013, 107: 147-161.
- [11] Das D D, McEnally C S, Pfefferle L D. Sooting tendencies of unsaturated esters in nonpremixed flames[J]. Combustion and Flame, 2015, 162(4): 1489-1497.
- [12] Wong K Y, Ng J H, Chong C T, et al. Biodiesel process intensification through catalytic enhancement and emerging reactor designs: a critical review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 116: 109399.
- [13] Tian B, Chong C T, Fan L, et al. Soot volume fraction measurements over laminar pool flames of biofuels, diesel and blends[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 877-884.
- [14] Tian B, Gao Y, Balusamy S, et al. High spatial resolution laser cavity extinction and laser-induced incandescence in low-soot-producing flames[J]. Applied Physics B, 2015, 120(3): 469-487.
- [15] Tian B, Gao Y, Zhang C, et al. Soot measurement in diluted methane diffusion flames by multi-pass extinction and laser-induced incandescence[J]. Combustion and Flame, 2018, 192: 224-237.
- [16] Michelsen H A, Schulz C, Smallwood G J, et al. Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2015, 51: 2-48.
- [17] Tian B, Liu A X, Chong C T, et al. Measurement and simulation of sooting characteristics by an ATJ-SKA biojet fuel and blends with Jet A-1 fuel in laminar non-premixed flames[J]. Combustion and Flame, 2021, 233: 111582.
- [18] Liu F, Thomson K A, Smallwood G J. Numerical investigation of the effect of signal trapping on soot measurements using LII in laminar coflow diffusion flames[J]. Applied Physics B, 2009, 96(4): 671-682.
- [19] Shaddix C R, Smyth K C. Laser-induced incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames[J]. Combustion and Flame, 1996, 107(4): 418-452.
- [20] Hoekman S K, Broch A, Robbins C, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(1): 143-169.
- [21] Roper F G. The prediction of laminar jet diffusion flame sizes: part I. Theoretical model[J]. Combustion and Flame, 1977, 29: 219-226.
- [22] Roper F G, Smith C, Cunningham A C. The prediction of laminar jet diffusion flame sizes: part II. Experimental verification [J]. Combustion and Flame, 1977, 29: 227-234.
- [23] Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(1): 41-67.

Measurement of Soot Generated by Biodiesels Using Laser-Induced Incandescence Method

Cao Mingkun¹, Chong Cheng Tung^{1*}, Tian Bo²

¹China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China;

²School of Engineering, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, United Kingdom

Abstract

Objective Biodiesel is a type of renewable fuel designed to mimic the properties and performance of conventional diesel. Thus, biodiesel can be used to partly replace conventional diesel without modification to the existing combustion devices. At present, biodiesel is widely used as a transportation fuel mostly by blending with fossil diesel. However, due to the diversity of feedstock used in biodiesel production, the physico-chemical properties of biodiesel may vary, which results in unexpected emissions and combustion performance. Driven by increasingly stringent environmental regulations, the research on particulate matter emissions from the combustion of biodiesel and its blends has attracted much attention. In the present work, the soot emission characteristics of different biodiesels produced from vegetable oils and animal fats are investigated. The chemical composition of the biodiesel is characterized before the biodiesel is burnt in a well-controlled

flame environment, so as to examine the soot characteristics. In this study, we apply the laser-induced incandescence (LII) method calibrated by the extinction method to quantify the soot volume fraction produced by the neat oxygenated biodiesel and the blends and then assess the effect of the fuel chemistry on soot formation. Subsequently, the morphology and particle size of soot particulate matters produced from the fuels are compared.

Methods An open pool flame combustion device is utilized to establish the laminar pool flame of the biodiesel and blends. The crucible used has a diameter and depth of 20 mm and a wall thickness of 2.5 mm. A co-flow of air is supplied at a constant speed of 18.2 cm/s to shroud the pool flame from air entrainment. At the bottom of the crucible, a ceramic heating plate is installed to maintain a constant heat supply to the liquid fuel and a constant evaporation rate. The fuel crucible is connected to a fuel tank to replenish the fuel, which thus enables the fuel to stay at a fixed level from the crucible rim and not be unaffected by the fuel consumption rate. In order to measure the soot volume fraction, the non-intrusive laser diagnostic method of planar two-dimensional (2D) LII is employed. The measured LII signal is quantitatively calibrated via absorption, and signal trapping is corrected. The dependence of the LII signal on the energy intensity per unit area of the laser sheet is also examined. The peak laser fluence (about 0.16 J/cm²) is used to conduct the LII measurement because the LII signal is less sensitive to the local laser energy fluctuations. The soot produced from the flames is collected using the thermophoretic deposition method. A quartz plate cooled to 0 °C is placed in the flames to collect the soot. The soot's morphology and size are examined via a scanning electron microscope. Five different types of biodiesel, produced from palm, waste cooking oil, duck fat, goose fat, and rice bran, respectively, are tested and compared against the baseline diesel.

Results and Discussions Images of the pool flames show that the flame height decreases with the increase in biodiesel blends. The diesel pool flame appears to be the sootiest, but the tendency decreases with the increase in biodiesel fraction owing to the oxygen molecules assisting in soot oxidation. This implies that biodiesel, regardless of the feedstock type, is effective in suppressing the formation of soot. From the LII result, the peak value of the soot volume fraction of pure oxygenated biofuel is 7.1%–30.5% lower than that of conventional diesel. The soot formation decreases with the increase in the biodiesel blending ratio, which is similar to the trend exhibited by biodiesel/diesel blends. Oxygenated fuels with a high degree of unsaturation level tend to emit a higher amount of soot. Palm and rice bran biodiesels with the highest degree of unsaturation among all the biodiesels tend to emit a large amount of soot due to the presence of the double bond promoting the formation of soot. On the basis of Roper's model, the predicted diffusion flame height decreases with the diffusion flame temperature, with palm and duck biodiesel producing the tallest flames among all fuels. The soot particle morphology of the biodiesel and diesel is similar, which is spherical and clustered. Overall, the particle size of biodiesel is relatively 9.5%–41.3% smaller than that of traditional diesel. The soot particle size produced by highly unsaturated biodiesel is relatively larger in spite of lower particle number density.

Conclusions In the present work, the soot volume fraction produced from five types of biodiesel, biodiesel blends, and conventional diesel is measured by using the LII technique calibrated by the extinction method. The pool flame height is not visibly different among the tested neat biodiesels, but the flame appearance varies with different biodiesel blend fractions in the diesel. The flame height reduces with the increase in biodiesel fraction, and the soot emission is reduced. The LII measurement shows that biodiesel with a higher degree of unsaturation is more prone to emit a large amount of soot. The emission of soot decreases linearly with the increase in biodiesel fraction in the diesel. The peak value of the soot volume fraction of the neat oxygenated biodiesel is 7.1–30.5% lower than that of the conventional diesel. Oxygenated fuels with a higher degree of unsaturation are inclined to emit more soot, which can be explained by the fact that unsaturated C-C double bond is more prone to generate acetylene or benzene during the oxidation process and thus provides precursors for the formation of soot. In general, biodiesel produces soot size that is about 9.5–41.3% smaller than that of diesel. The generated soot is clustered and spherical. Biodiesel with a higher degree of unsaturation tends to produce more fuels in spite of a lower particle number density.

Key words instrumentation, measurement, and metrology; biodiesel; soot volume fraction; laser induced-incandescence; pool fire; degree of unsaturation