

基于 Raman 与 FTIR 对掺甲烷乙烯/氢气扩散火焰碳烟有序度和官能团的研究

朱雨涵, 顾明言*, 朱本成, 伍佳佳, 林郁郁

安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002

摘要 以甲烷、乙烯、氢气混合扩散火焰碳烟为研究对象, 采用激光共聚焦拉曼光谱(Raman)和傅里叶红外光谱(FTIR)研究了不同掺甲烷比例下乙烯、氢气混合火焰碳烟有序度及官能团的分布特性, 分析了碳烟石墨化和官能团分布, 揭示了掺甲烷对乙烯/氢气(氢气比例 30%)层流扩散火焰的碳烟生成影响规律。Raman研究表明在甲烷掺混比为 3%和 7%时, 在火焰高度低于 4cm 位置生成的碳烟有序程度显著降低, 表明在此区域存在明显的碳烟生成协同效应; 甲烷掺混比增大超过 10%时, 协同效应基本消失, 碳烟有序度上升。FTIR 研究表明掺混甲烷对碳烟官能团组成影响明显。掺混甲烷后脂肪族官能团相对含量整体提高。随着甲烷掺杂比的增大, CH₂ 相对含量增大到一峰值后减小。碳烟中芳香族官能团含量随着火焰高度的上升含量下降明显。掺混 3%和 7%甲烷, 芳香族官能团在 2 和 3 cm 火焰高度时, 芳香族官能团的含量明显上升。掺混甲烷比高于 10%时, 芳香族官能团的含量则有所降低。表明少量甲烷掺混使得 CH₃ 和 C₃H₃ 生成有了新的途径, CH₃ 和 C₃H₃ 增加, 而 C₂H₄ 和 C₂H₂ 减少不明显, 从而促进了多环芳香烃(PAHs)的生成。继续增加甲烷因为稀释作用会抑制 C₂H₂ 生成从而减少 PAHs 的生成, 芳香族相对含量降低, 因而降低了碳烟的生成。研究揭示了甲烷对乙烯/氢气层流扩散火焰中碳烟形成的相互作用: 在低甲烷掺混比时存在协同效应促进碳烟生成, 而在高甲烷掺混比时协同效应消失。

关键词 碳烟; 协同效应; 官能团; 碳烟有序度; 掺氢

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3722-05

引言

碳氢燃料不完全燃烧会产生碳烟等污染物, 造成大气污染, 危害环境和人体健康^[1-2], 降低燃烧设备的燃烧效率^[3-4]。碳烟生成过程十分复杂, 深入研究碳烟的微观组成, 对有效控制碳烟的生成具有重要意义。

已有研究表明, 甲烷、乙烯掺氢有助于降低碳烟的生成, 且甲烷和氢气对乙烯火焰燃烧过程中碳烟生成的化学效应不同^[5]。Ying^[6]等对掺氢层流与混甲烷空气火焰进行了研究, 结果表明由于加氢的化学效应减少了乙炔和烯酮的生成, 但增加了自由基(—H, —O 和—OH)、甲醛和乙醛的浓度。Ezenwajiaku^[7]通过实验发现 PAH 浓度随着 CH₄ 扩散火焰中 H₂ 的加入而降低。Zhao 等^[8]对乙烯火焰中部分多环芳烃向初始碳烟粒子的转化进行了 ReaxFF 数值研究, 发现

氢的加入降低了碳烟粒子的成核速率和数量密度。Yoon^[9]等测定了碳烟体积分数和数密度, 发现甲烷与乙烯混合对碳烟的生成有一定的协同效应。Shao^[10]等使用扫描流动性粒子分析仪(SMPS)研究了甲烷混合在协同效应中的作用, 并通过数值模拟在乙烯基层流预混火焰中探索了甲烷掺杂对碳烟生成的影响。结果表明, 随着甲烷掺杂量的增加, 协同效应逐渐消失。Chu 等^[11]研究了甲烷加入乙烯对层流共流扩散火焰中碳烟形貌和粒径分布的影响, 结果证明乙烯掺杂少量甲烷会产生协同效应有助于碳烟生成, 随着甲烷掺混量的增加, 协同效应消失。目前对甲烷掺混至乙烯掺氢预混层流扩散火焰碳烟生成的影响机理尚缺乏深入的研究。

本文利用毛细管碳烟取样法对掺混甲烷到乙烯氢气混合(氢气比例 30%)层流扩散火焰碳烟颗粒进行采集, 通过傅里叶红外光谱仪和拉曼光谱仪对不同甲烷掺混比(0%, 3%, 7%, 10%, 20%和 30%)下碳烟表面官能团和碳烟有序度进

收稿日期: 2020-11-24, 修订日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776001), 安徽高校协同创新项目(GXXT-2019-027)资助

作者简介: 朱雨涵, 1996 年生, 安徽工业大学能源与环境学院硕士研究生 e-mail: 1095511986@qq.com

* 通讯作者 e-mail: gumy@ahut.edu.cn

行研究, 深入分析加甲烷对乙烯氢气火焰碳烟生成的影响机理。

1 实验部分

所用燃烧器与 Gülder 燃烧器结构相同, 如图 1 所示。燃烧器中的燃料管高于外侧氧化剂筒壁 2.5 mm, 燃料喷嘴的内径 ID=10 mm、外径 OD=14 mm; 外侧氧化剂套筒内径为 88 mm, 壁厚为 8.2 mm。实验采用 CH₄、C₂H₄ 和 H₂ 作为燃料, 其中 CH₄ 和 C₂H₄ 纯度均为 99.99%, H₂ 浓度为 99.99%。实验中氢气流量为 49.5 mL·min⁻¹, 为保证不同条件下相同的碳流量, 对甲烷分别按 0%, 3%, 7%, 10%, 20% 和 30% 不同掺混比掺入时, 乙烯流量分别为 165.5, 160.5, 153.9, 149, 132.5 和 115.8 mL·min⁻¹。碳烟颗粒采样为毛细管碳烟取样法, 其中高温不锈钢毛细管内径为 2.4 mm, 壁厚为 0.3 mm, 毛细管中间位置有一取样孔, 取样孔在真空泵形成的负压抽力下实现碳烟样品的收集。该取样孔竖直向下正对火焰中心轴线, 直径为 0.15 mm。取样过程中采用的稀释氮气流量为 25 L·min⁻¹, 稀释比为 314.65, 取样时间根据火焰不同位置处碳烟浓度的差异, 一般设为 5~10 min。

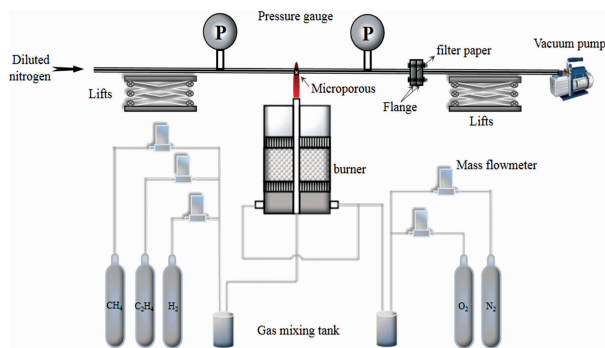


图 1 碳氢燃料燃烧及碳烟取样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydrocarbon fuel combustion and soot sampling

拉曼光谱分析实验采用英国 Renishaw 公司的 RM2000 型显微拉曼光谱仪, 采用 D₁ 峰和 G 峰的面积比来评估碳材料的石墨化程度。通过三次同位置的独立采样观察样品的实验结果表明测试基本一致, 如图 2 所示。

红外光谱分析采用 Nicolet 6700 分析仪, 求取峰面积的方法半定量研究碳烟颗粒红外光谱中具有特征的吸收峰及官能团归属, 选取 1 630 cm⁻¹ 所对应的“C=C”特征峰峰强度作为基准, 其他官能团相对于“C=C”的当量面积比作为该官能团的相对含量。重复性实验如图 3 所示。从图中可以看出, 两次样品光谱图归一化后的光谱线在小于 2 400 cm⁻¹ 均能很好地吻合, 在大于 2 400 cm⁻¹ 后有微弱偏差, 两者差异在归一化后的图中显示小于 2%, 在误差范围内, 满足一致性检验。

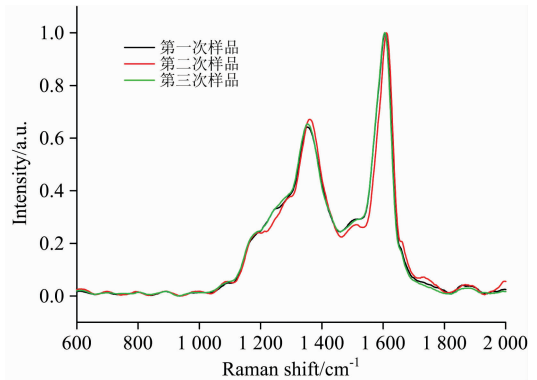


图 2 拉曼光谱实验的一致性检验: 三次样品结果归一化对比
Fig. 2 The consistency check of the Raman spectrum experiment: the normalized comparison of three sample results

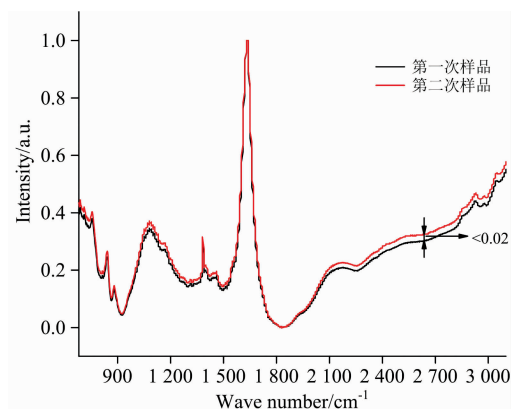


图 3 归一化后的光谱

Fig. 3 Normalized spectral

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱分析

在碳烟样品的拉曼光谱中, 主要有两个特征峰, 一个是 1 580 cm⁻¹ 附近由碳原子 sp² 杂化的面内伸缩振动产生的 G 峰, 另一个是 1 360 cm⁻¹ 附近因为晶体局部结构失去对称性或向更低对称性转变, 在光谱上表现为 A_{1g} 石墨晶格对称振动产生的 D 峰。本文通过洛伦兹曲线进行四峰拟合, 在通过对 D₁ 峰和 G 峰面积对比的方法来研究碳烟颗粒的石墨化程度, 拟合效果如图 4 所示。

图 5 为 A_{D1}/A_G 沿火焰高度方向和不同甲烷掺混比的分布。从图 5(a) 中可以看出, 随着火焰高度 (HAB) 的增加, A_{D1}/A_G 比值逐渐增加, 表明石墨化程度逐渐升高。这也符合碳烟成熟的一般过程, 即在碳烟表面生长、凝并和团聚以及氧化的过程中, 碳烟表面较短、无方向性的无序微晶被氧化, 或者被结合成较长的、具有一定方向性的有序微晶, 导致成熟态的碳烟颗粒具有较高的石墨化程度。同时也表明碳烟的演化过程是一个逐渐趋向更稳定的石墨化的过程。在 2~4 cm 火焰高度, 甲烷掺混的碳烟有序程度低于纯乙烯氢气火焰的碳烟有序度, 这是因为首先甲烷的掺混使 CH₃ 和 C₃H₃ 增加, 促进了第一个苯环 (A1) 的形成, 虽然 A1 (含一

个苯环的化合物)不直接影响碳烟的生成,但是 A1 的生成直接影响着更多的多环芳烃(大分子 PAHs)的生成,从侧面加快了碳烟表面生长速率;同时甲基·CH₃ 的浓度增加,有利于无序支链的生成,使碳烟表面无序度增加。纯乙烯氢气在火焰高度 5 cm 处因为反应物中氧气浓度逐渐降低,生成的芳香族的核难以被氧化而导致有序度下降,而掺混甲烷后因为氢含量较多,生成较多的 OH,更容易氧化,有序度下降被后延至 6 cm 处,从而出现火焰高度 5 cm 掺混甲烷的乙烯氢气火焰碳烟有序度大于纯乙烯氢气火焰的现象。

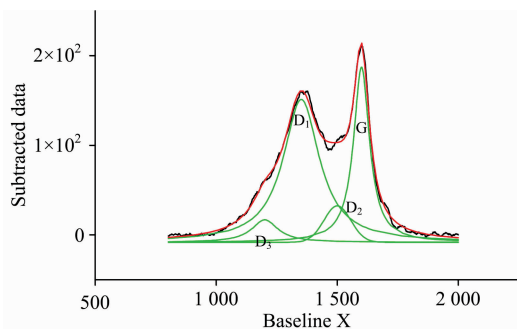


图 4 拉曼光谱分峰拟合效果图

Fig. 4 Raman spectrum peak fitting effect diagram

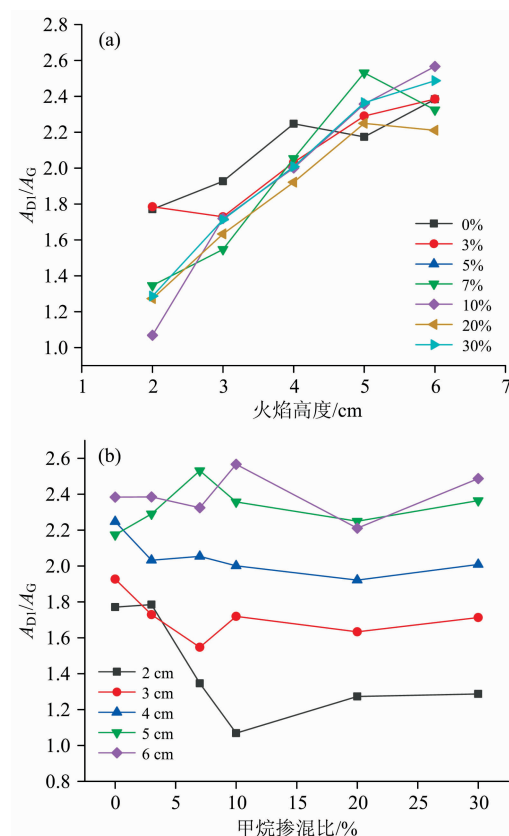


图 5 掺氢甲烷乙烯火焰碳烟颗粒变化

(a): 沿火焰高度; (b): 不同甲烷掺混比

Fig. 5 A_{D1}/A_G variation diagram of soot particles in hydrogen-doped methane ethylene flame

(a): Along flame height; (b): At different methane ratios

从图 5(a)中可以看出,在同一火焰高度,随着甲烷掺杂比的增加, A_{D1}/A_G 比值呈现先减小后增加的趋势,其中在甲烷掺混比为 3% 和 7% 的 2 和 3 cm 下降最为明显。这是因为随着甲烷的少量掺入在低火焰高度处,会出现协同效应。随着甲烷掺混,其稀释作用降低了燃料中 C₂H₄ 的分数,因此削弱了 C₂H₄ 脱氢的作用,使 C₂H₂ 产率降低。而同时甲烷的增加让 CH₃ 和 C₃H₃ 的生成有了新的途径。少量的甲烷掺混使 CH₃ 和 C₃H₃ 显著增加,而 C₂H₄ 和 C₂H₂ 减少不明显,综合起来看,促进了无序支链和 PAHs 的生成,造成了颗粒生长速度变快。表面无序结构的增加,从而使 A_{D1}/A_G 比值变小。而随着甲烷掺混比变大,因为稀释乙烯的含量 C₂H₄ 和 C₂H₂ 减少比较明显,CH₃ 和 C₃H₃ 虽然增加但对 PAHs 生成的影响不及 C₂H₂,因此协同效应消失,颗粒生长速度变慢,表面无序结构减少, A_{D1}/A_G 比值开始增加。

2.2 碳烟官能团分布

由于每次实验所使用的碳烟样品质量并不完全相等,以波长在 1 500~1 675 cm⁻¹ 的“C=C”特征峰面积作为标准,对谱图进行归一化处理,以保证样品质量偏差不会对表面官能团含量检测带来影响^[12]。

图 6 为碳烟脂肪族官能团在不同火焰高度和不同甲烷掺混比下的分布。图 6(a) 是不同甲烷掺混比脂肪族官能团随火焰高度的变化趋势图。从图中可以看到,脂肪族 CH₂ 含量随着火焰高度上升,在 3 cm 处先下降,随后又上升再下降的趋势。这可能是因为在 30% 氢气气氛下,3 cm 处于碳烟的生长阶段,在存在众多氢原子的环境下,CH₃ 和 CH₂ 对碳烟表面反应有重要贡献,因此 CH₂ 含量有所降低。在 3~4 cm 时温度升高,加速碳烟表面氧化,碳烟表面活性位点变少,表面反应受阻,因此 CH₂ 含量上升。4 cm 之后氧化作用大于生长作用,在高温和氧化环境中,C—H 官能团相对含量降低。

图 6(b) 是不同甲烷掺混比脂肪族官能团随甲烷掺混比的变化。可以发现掺混甲烷后,CH₂ 相对含量在各个火焰高度普遍高于未掺甲烷的乙烯氢气火焰。这是因为甲烷的掺混给 CH₂ 提供了新的合成路径,使 CH₂ 等脂肪族生成率提高。随着甲烷掺杂比的逐渐增大,CH₂ 相对含量普遍呈现先增大后减小的趋势。和拉曼分析类似,在掺少量甲烷时,因为协同效应使碳烟表面生长加速,官能团含量增加。而在甲烷含量较多时,稀释效应更为明显,抑制碳烟生长,从而使官能团含量下降。

图 7 为乙烯氢气扩散火焰在不同甲烷掺混率下的芳香族官能团含量的变化。从图 7(a) 可以看到,随着火焰高度的上升,芳香族含量下降明显,在 6 cm 处会略有上升。芳香族含量变化与碳烟的生长、氧化规律符合:碳烟在 2 和 3 cm 处表面生长为主要作用,芳香族生成速率大于其氧化和消耗的速率,因此低火焰高度芳香族含量较高。在一定高度上氧化为主要作用时,芳香族生成速率小于氧化和消耗的速率,芳香族含量变低。脂肪族碳氢主要通过取代芳香族化合物上的氢键来实现对碳烟颗粒质量的生长,这代表着芳香族物质上单个碳更容易被取代,而间位取代随着火焰高度增加更难实现。随着火焰高度的增加,反应物中氧气浓度逐渐降低,生

成的芳香族难以被氧化,虽然部分芳香族碳氢会通过碳化降低,但是新生的碳烟芳香化程度很高且不容易氧化,导致在高火焰高度处会出现芳香族含量增加的现象。

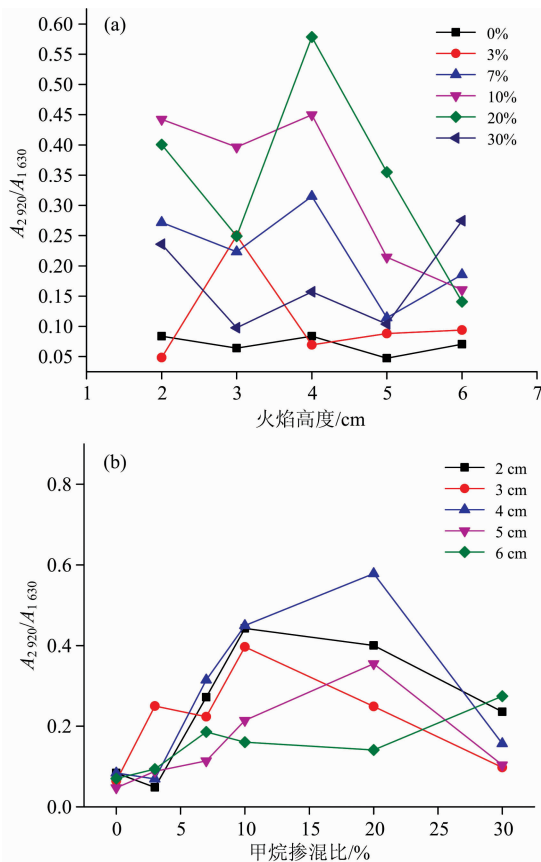


图 6 甲烷掺氢乙烯火焰碳烟脂肪族碳氢官能团 CH_2 非对称振动伸缩形式变化图

(a): 沿火焰高度; (b): 不同甲烷掺混比

Fig. 6 Asymmetrical vibrational expansion and contraction of CH_2 aliphatic hydrocarbon functional group in methane hydrogen-doped ethylene flame soot

(a): Along flame height; (b): At different methane ratios

从图 7(b)可以看出,在掺混甲烷 3%, 7% 和 10% 时,在 2~3 cm 处芳香族含量显著增加。随着甲烷掺混率的上升,芳香族含量开始下降,在甲烷掺混率达到 30% 时,2 cm 处的芳香族含量和 0% 一致。这是由于少量甲烷掺混 CH_3 和 C_3H_3 生成有了新的途径,使 CH_3 和 C_3H_3 显著增加,而 C_2H_4 和 C_2H_2 减少不明显,从而促进了 PAHs 的生成。增加甲烷因为稀释作用会抑制 C_2H_2 生成从而减少 PAHs 的生成,因此芳香族相对含量降低,降低了碳烟的生成。

3 结 论

以掺甲烷乙烯氢气层流扩散火焰碳烟为研究对象,采用激光共聚焦拉曼光谱(Raman)及傅里叶红外光谱(FTIR)对碳

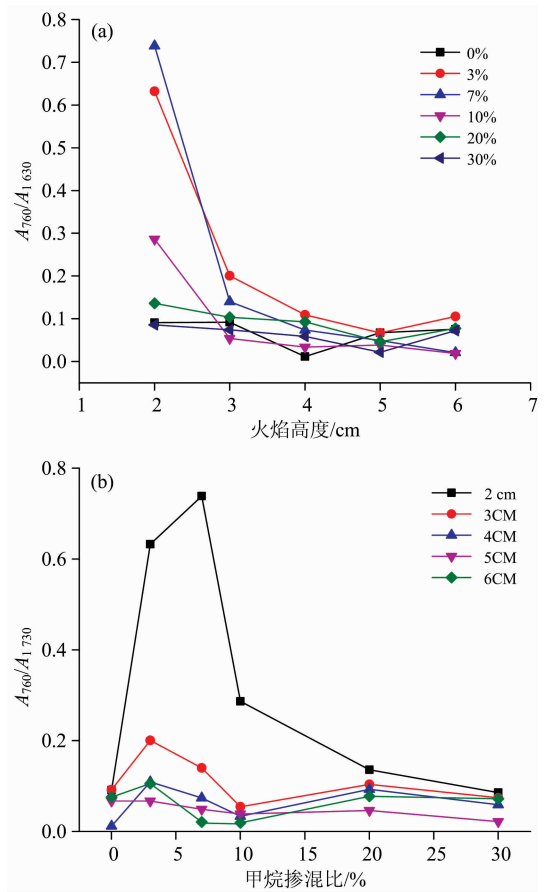


图 7 掺氢甲烷乙烯火焰碳烟芳香族官能团间双取代 C—H 面外弯曲振动形式变化图

(a): 火焰高度; (b): 甲烷掺混比

Fig. 7 Changes of double-substituted C—H between hydrogen-doped methane and ethylene flame soot aromatic functional groups

(a): Along flame height; (b): At different methane ratios

烟的石墨化程度及官能团分布进行分析,揭示了不同甲烷掺混比下乙烯/氢气层流扩散火焰不同火焰高度的碳烟形成及变化规律,得出如下结论:

(1) 掺甲烷对乙烯氢气层流扩散火焰碳烟有序度影响明显,较无甲烷掺混的乙烯氢气火焰,碳烟有序度显著下降。在相同火焰高度下,协同效应对碳烟有序度的影响随着甲烷掺混比的增加而呈现先增加后减小的趋势;

(2) 低甲烷掺混比的乙烯氢气或焰碳烟中芳香族官能团的含量较无甲烷掺混的乙烯氢气火焰明显上升,而高甲烷掺混比的乙烯氢气火焰碳烟中芳香族官能团的含量则有所降低,这种显著差异说明甲烷掺混的化学效应对乙烯氢气火焰碳烟生成的影响很大;

(3) 乙烯氢气火焰掺混甲烷后,脂肪族碳氢团的相对含量较纯乙烯氢气中上升明显,但随甲烷掺混比增加出现先增加后减少的现象。

References

- [1] Wang Y, Chung S H. *Prog. Energy. Combust. Sci.* , 2019, 74: 152.
- [2] Ying Y, Liu D. *Fuel*, 2019, 247: 187.
- [3] Kim K, Hahn D W. *Energy*, 2016, 116: 933.
- [4] Chu H, Consalvi Jean-Louis, Gu M, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 197: 12.
- [5] Liu F, Ai Y, Kong W. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(8): 3936.
- [6] Ying Y, Liu D. *Int. J. Hydrog. Energ.* , 2015, 40: 3777.
- [7] Ezenwajiaku C, et al. *Int. J. Hydrogen. Energ.* , 2019, 44: 7642.
- [8] Zhao J, Lin Y, Huang K, et al. *Fuel*, 2020, 262: 116677.
- [9] Yoon S S, Lee S M, Chung S H, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 1417.
- [10] Shao C, Guan B, Lin B, et al. *Fuel*, 2016, 186: 422.
- [11] Chu H, Han W, Cao W, et al. *Energy*, 2019, 166: 392.
- [12] Liu Y, Song C, Lv G, et al. *Fuel*, 2016, 179: 108.

Study on the Soot Order Degree and Functional Groups of Doping CH₄ Into C₂H₄/H₂ Diffusion Flame With Raman and FTIR

ZHU Yu-han, GU Ming-yan*, ZHU Ben-cheng, WU Jia-jia, LIN Yu-yu

School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China

Abstract The soot formation characteristics of mixed diffusion flame of methane doping into ethylene/hydrogen were explored with Laser Confocal Raman spectrum (Raman) and Fourier Transform Infrared Reflection (FTIR), the soot order degree and the functional group's distribution characteristic in the mixed flame with different proportions of methane doping were investigated. The influence of methane doping on soot formation of ethylene/hydrogen (30% hydrogen) laminar diffusion flame was studied. Results show that the order of soot in the range of flame height less than 4 cm was significantly reduced when the methane mixing ratio was 3% and 7% respectively, indicating that there is an obvious synergistic effect in this region; when the methane doping ratio increased by more than 10%, the synergistic effect disappeared and the order degree of soot increased. The influence of methane on the composition of soot functional groups was obvious. After being mixed with methane, the relative content of aliphatic functional groups increased overall. With the gradual increase of the doping ratio of methane, the relative content of CH₂ reached the peak value. When the proportion of methane continued to increase, the relative content of CH₂ decreased. The content of aromatic functional groups in soot decreased significantly with the increase of flame height. When mixed with 3% and 7% methane, the content of aromatic functional groups increased significantly at the flame height of 2 and 3 cm, respectively. When mixed with over 10% methane, the content of aromatic functional groups decreased, which showed that a small amount of methane doping provided a new way for CH₃ and C₃H₃ generation. While CH₃ and C₃H₃ increased, C₂H₄ and C₂H₂ decreased insignificantly, which promoted the formation of PAHs. Continuous increase of methane reduced the formation of C₂H₂ and the formation of PAHs accordingly; as the relative content of aromatic decreased, the formation of soot was reduced. This study reveals the interaction between methane and soot formation in ethylene / hydrogen laminar diffusion flame. There is a synergistic effect to promote soot growth at low a methane doping ratio, but it disappears at a high methane doping ratio.

Keywords Soot; Synergistic effect; Soot order degree; Functional groups; Hydrogen addition

(Received Nov. 24, 2020; accepted Mar. 19, 2021)

* Corresponding author