基于热重分析法的生物柴油-柴油发动机颗粒排放研究*

马志豪　张小玉　王　鑫　徐　斌　吴　健
（河南科技大学车辆与动力工程学院，洛阳 471003）

【摘要】 在直喷式柴油机上进行了不同供油提前角以及生物柴油与柴油以不同比例混合的发动机颗粒排放测试，利用热重分析仪分析了颗粒排放中挥发性有机成分随温度的变化。结果表明，与生物柴油掺混比例相比，在所测试工况，供油提前角的变化对颗粒排放中挥发性有机成分生成量的影响较小，挥发性有机成分生成量随混合燃料中生物柴油掺混比例的增加而增大；蒸发温度在 150 ~ 180℃ 范围内的挥发性有机成分最多，并且随生物柴油比例的增大，挥发性有机成分更集中在该温度范围。

关键词：生物柴油　发动机　颗粒排放　热重分析
中图分类号：TK4　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-1298(2011)09-0026-04

Particulate Emissions of Engine Fuelled with Biodiesel-diesel Blends Using Thermo-gravimetric Analysis

Ma Zhihao　Zhang Xiaoyu　Wang Xin　Xu Bin　Wu Jian
(*College of Vehicle and Motive Power Engineering*, *Henan University of Science and Technology*, *Luoyang* 471003, *China*)

Abstract

Particulate emissions of engine fuelled different proportions of biodiesel-diesel blends were collected under different fuel supplying advanced angles and different operating conditions. The change of volatile organic fractions in particulate emissions was analyzed using thermo-gravimetric analytical instrument when temperature increased. The results showed that under the tested conditions, compared to the proportions of biodiesel-diesel blends, the change of fuel supplying advanced angle had little influence on the amount of volatile organic fraction in the particulate emissions. The volatile organic fraction in the particulate emissions increased with the increase of the proportions of biodiesel in the blends; volatile organic fractions peaked at the evaporation temperature of 150 ~ 180℃, and with the percentage of biodiesel increased, the volatile organic fractions were more concentrated in the temperature range with the increase of percentage of biodiesel.

Key words　Biodiesel, Engine, Particulate emissions, Thermo-gravimetric analysis

引言

在传统柴油中加入一定量的生物柴油可以降低发动机的颗粒、CO 和 HC 等有害物排放[1~2]。因此，目前欧洲在传统柴油中掺入 5% 体积的生物柴油，到 2020 年至少在化石燃料中掺入 10% 体积的生物柴油[3]。

颗粒是柴油机的主要有害排放物。虽然发动机燃用生物柴油的颗粒排放有一定的减少，但是，其平均颗粒直径比柴油小[4~6]，对人类健康的危害更大[5~7]，所以，对颗粒排放的研究也越来越深入。柴油机颗粒一般由不溶于有机溶液的不可溶性（不挥发性）成分（主要是元素碳和硫化物）和溶于有机溶液的可溶性（挥发性）有机成分（主要是多环芳香

收稿日期：2010-10-09　修回日期：2010-11-06
* 中国博士后科学基金资助项目（20090460860）、河南科技大学博士启动基金资助项目（09001327）和河南省科技创新杰出人才计划资助项目（104200510006）
作者简介：马志豪，教授，博士，主要从事内燃机清洁燃烧研究，E-mail：mazhihao@mail.haust.edu.cn

烃)组成。通常,颗粒中可溶性有机成分可通过化学萃取(索氏萃取)确定,但这种方法存在一些缺点,因为它首先把采集的颗粒溶于化学溶剂(二氯甲烷和苯-乙醇混合物),再进行浓缩,并且达到较高的浓度后在气相或液相色谱质谱联用仪上进行分析,需要较长的时间[8]。

与化学萃取相比,热重分析法更加安全,更加快捷,更加容易对颗粒进行分析。这种分析技术以颗粒的热稳定性、动力学参数以及当样品被加热时监测质量的变化来确定挥发性有机成分所占的比例。测量通常在空气或惰性气体中进行,记录质量随温度升高的变化关系[9~11]。

至今,由黄连木籽为原料制取的生物柴油用于发动机时的颗粒排放研究尚未见报道。本文对由酯交换反应制取的黄连木籽生物柴油进行发动机的试验研究。

1　试验装置和试验方法

1.1　试验装置

试验用发动机为 YTR3105 型三缸自然吸气、直喷式柴油机,主要技术参数见表 1。

表 1　YTR3105 型柴油机的技术参数

Tab. 1　Technical parameters of YTR3105 diesel engine

参数	数值
结构形式	三缸、水冷、四冲程
缸径×行程/mm×mm	105×120
连杆长度/mm	192
排量/L	3.117
燃烧室形状	ω 型
压缩比	17
供油提前角/°CA	17
最大扭矩(转速)/N·m(r/min)	192(1 500)
额定功率(转速)/kW(r/min)	40.5(2 400)

发动机工况由南通启测机电有限公司生产的 YP250 型水力测功机和凯迈(洛阳)机电公司生产的 CUM3A 型综合测控装置调节;HORIBA 公司的 MDLT-1302TMA 型分流式颗粒采样系统用以采集发动机排气中的颗粒。美国 TA Instruments 公司生产的 SDT2960 型差热热重联合测定仪用于颗粒的热重分析,主要性能参数见表 2。

1.2　试验方法

黄连木籽油中所含的脂肪酸主要包括棕榈酸、油酸、亚油酸,含量分别为 45.45%、28.91% 和 21.37%[10]。本试验以黄连木籽油和甲醇为原料,在氢氧化钠的催化作用下,通过酯交换反应制取生物柴油。因此黄连木籽生物柴油的主要成分为上述 3 种脂肪酸的甲酯。

表 2　SDT2960 型差热热重联合测定仪主要参数

Tab. 2　Main specifications of SDT2960

参数	数值
分辨率/μg	0.1
加热速率/℃·min^{-1}	0.1 ~ 25
样品加载量/mg	200
温度/℃	室温 ~1 500

试验用油为市场购买的 0 号柴油和黄连木籽生物柴油按一定体积分数混合得到的柴油-生物柴油混合燃料,生物柴油的掺混比例分别为 0、10% 和 20%,分别记做 B0、B10 和 B20。测得的不同燃料理化性质和计算所得燃料中氧的质量分数,如表 3 所示。

表 3　试验用油理化特性比较

Tab. 3　Comparison of physical and chemical properties of the test fuels

参数	B0	B10	B20
生物柴油体积分数/%	0	10	20
十六烷值	53.65	55.37	56.96
低热值/MJ·kg^{-1}	45.39	44.60	43.79
密度(25℃)/ kg·m^{-3}	846	848	851
氧质量分数/%	0	1.16	2.41

试验中,调整静态供油提前角为 17°CA BTDC 和 13.5°CA BTDC。选取在 2 400 r/min、164 N·m(工况 1)和 1 500 r/min、192 N·m(工况 2)两个工况,分别对 B0、B10 及 B20 三种燃料进行测试。测试时,保持发动机在给定工况运转,用 Whatman GF/C 型玻璃超细纤维滤纸收集颗粒。在进行热重测试前,将样品和空白滤纸放入干燥器中干燥 10 h,以消除水分带来的测量误差。由于发动机的排气温度一般在 550℃左右,所以在热重分析仪中进行测试时,将最高加热温度控制在 550℃以内,以避免在测试中样品在惰性气体环境中高温裂解。升温速率对测试结果的影响不大[11],所以本次试验按 10℃/min 的升温速率加热。在坩埚周围充入氮气,防止样品在高温下氧化,充入氮气的速率保持 150 mL/min。为消除滤纸产生的误差,先将空白滤纸在热重分析仪中加热到 500℃左右,测出滤纸质量随温度的变化。然后,对收集的若干个样品按上述条件分别进行测试,记录样品质量随温度的变化。样品中颗粒的净重损失应该为某一温度时样品质量减去相应温度时空白滤纸的质量。

2 结果与分析

2.1 质量变化率

图 1 ~ 3 为不同供油提前角 θ 和发动机工况时的质量变化率。由图可见,整条曲线的变化趋势基本相同,即 50 ~ 500℃之间呈前缓、中急、后缓的趋势。在 150℃以前变化较为缓慢,3 种燃料的质量变化率差别不大;在 150 ~ 350℃之间,失重加快;350℃以上,质量逐渐趋于稳定。与供油提前角相比,不同的生物柴油掺混比例对质量变化率的影响更大,表现出 B0 质量变化率最少,B10 次之,B20 最多。这与文献[11]和[12]的结果一致。以供油提前角为 17°CA BTDC,发动机为工况 1 为例,温度升高到 500℃时,样品的质量已基本稳定,说明在该温度时残留在滤纸上的样品成分绝大部分为元素碳。此时,B0 质量变化率为 11.53%,B10 质量变化率为 21.31%,B20 质量变化率为 25.81%;相似的结果体现在其他两种情况。对于以上 3 种情况,在测量范围内,B0 的质量变化率在 9.01% ~ 16.26%,平均为 12.64%,幅差为 7.25%,B10 在 19.20% ~ 23.08%,平均为 21.14%,幅差为 3.88%,B20 在 24.91% ~ 26.79%,平均为 25.85%,幅差为 1.88%,这说明:① 随着混合燃料中生物柴油掺混比例的增加颗粒中挥发性有机成分所占的比例增加,但是,在接近 500℃时,燃用 B10 和 B20 燃料时颗粒的质量变化率已经非常接近。由此能否推断出生物柴油的掺混比例增加到某一比例时,颗粒中挥发性有机成分就不会再随之变化的结论,这需要在以后的试验中进行验证。② 随着混合燃料中生物柴油掺混比例的增加,工况和供油提前角对颗粒中挥发性有机成分所占比例的影响逐渐减小。

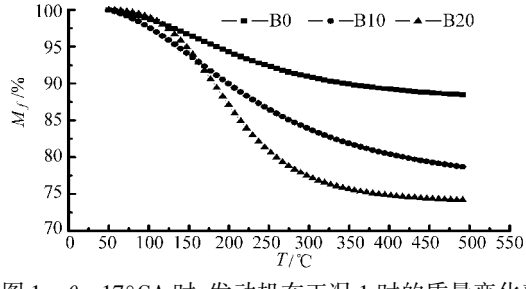


图 1 θ = 17°CA 时,发动机在工况 1 时的质量变化率

Fig. 1 θ = 17°CA, weight loss at operating condition 1

由图 1 ~ 3 还可发现,当供油提前角为 17°CA BTDC 时,对相同燃料,工况 2 产生的挥发性有机成分比工况 1 少,这是由低速时预混合燃烧所占比例较多,缸内燃烧温度更高所致。

2.2 质量变化速率

图 4 ~ 6 为不同供油提前角 θ 和发动机工况时

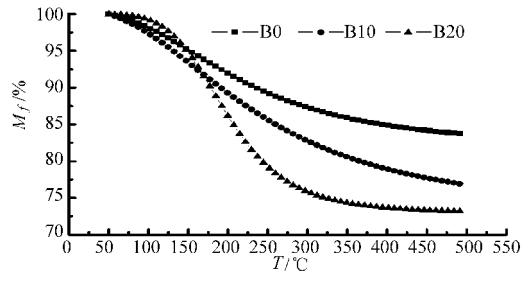


图 2 θ = 13.5°CA 时,发动机在工况 1 时的质量变化率

Fig. 2 θ = 13.5°CA, weight loss at operating condition 1

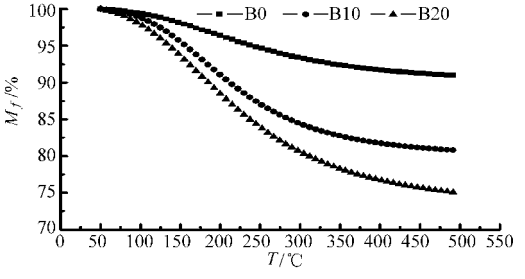


图 3 θ = 17°CA 时,发动机在工况 2 时的质量变化率

Fig. 3 θ = 17°CA, weight loss at operating condition 2

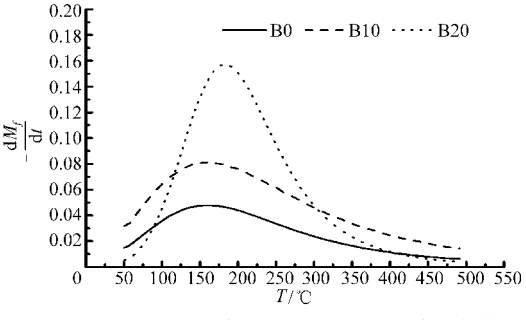


图 4 θ = 17°CA 时,发动机在工况 1 时的质量变化速率

Fig. 4 θ = 17°CA, weight loss rates at operating condition 1

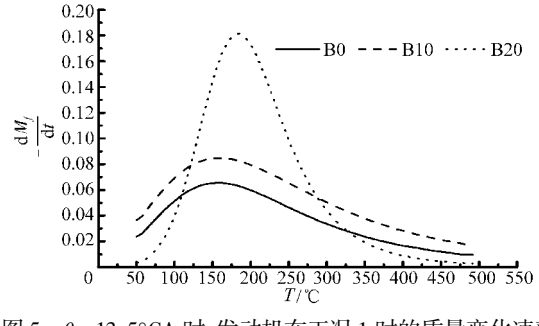


图 5 θ = 13.5°CA 时,发动机在工况 1 时的质量变化速率

Fig. 5 θ = 13.5°CA, weight loss rates at operating condition 1

的质量变化速率。由图可见,在所有情况下,质量变化速率在 150 ~ 180℃之间存在最大值,说明 3 种燃料燃烧产生的颗粒中挥发性有机成分中蒸发温度在该温度范围的成分最多;在工况 1,B0 最大值出现在 150℃,B10 在出现 160℃,而 B20 出现在 180℃,说明随着生物柴油掺混比例的增加,燃烧生成的颗粒中挥发性有机成分中含量最大的成分的蒸发温度稍有升高,说明分子量有所增大;B20 产生的颗粒的最大质量变化速率最高,其次是 B10,最低的是 B0,

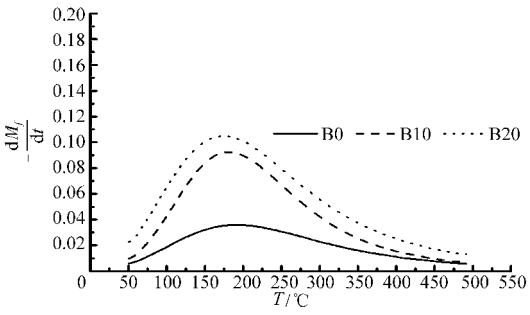


图 6　$\theta = 17°CA$ 时，发动机在工况 2 时的质量变化速率

Fig. 6　$\theta = 17°CA$, weight loss rates at operating condition 2

说明在该值对应的温度的挥发性有机成分的量随着生物柴油掺混比例的增加而增加。与工况 1 相比，工况 2 的峰值质量变化速率稍有后移，说明工况对颗粒中挥发性有机成分有一定影响。

3　结论

(1)在所测试工况，供油提前角对颗粒排放中挥发性有机成分有一定影响，但不如燃料的影响大。

(2)在所测试工况，挥发性有机成分随混合燃料中生物柴油掺混比例的增加而增加，元素碳所占的比例随之减少。

(3)在所测试工况，峰值失重率在 150 ~ 180℃之间很窄的温度范围内，说明 3 种燃料燃烧产生的颗粒中挥发性有机成分中蒸发温度在该温度范围的成分最多。

参　考　文　献

1　Chuepeng S, Tsolakis A, Theinnoi K, et al. A study of quantitative impact on emissions of high proportion RME-based biodiesel blends [C]. SAE Paper 2007 - 01 - 0072, 2007.

2　Hu Li, Amanda Lea-Langton, Gordon E Andrews, et al. Comparison of exhaust emissions and particulate size distribution for diesel, biodiesel and cooking oil from a heavy duty DI diesel engine [C]. SAE Paper 2008 - 01 - 0076, 2008.

3　Directive 2009/28/EC. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC [J]. Official Journal of the European Union, 2009: L140/16 ~ L140/62.

4　Hwanam Kim, Byungchul Choi. The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine [J]. Renewable Energy, 2010, 35(1): 157 ~ 163.

5　王晓燕，李芳，葛蕴珊，等. 甲醇柴油与生物柴油微粒排放粒径分布特性 [J]. 农业机械学报, 2009, 40(8):7 ~ 12.
Wang Xiaoyan, Li Fang, Ge Yunshan, et al. Particle size distribution of particulate matter emission from the diesel engine burning methanol-diesel fuel and biodiesel [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(8):7 ~ 12. (in Chinese)

6　张旭升，王海滨，赵晖，等. 共轨柴油机燃用生物柴油限制与非限制排放特性 [J]. 农业机械学报, 2009, 40(8):1 ~ 6.
Zhang Xusheng, Wang Haibin, Zhao Hui, et al. Characteristics of regulated and unregulated emissions of biodiesel blends in a common rail diesel engine [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40 (8):1 ~ 6. (in Chinese)

7　Adam Neer, Umit O Koylu. Effect of operating conditions on the size, morphology, and concentration of submicrometer particulates emitted from a diesel engine [J]. Combustion and Flame, 2006, 146(1 ~ 2): 142 ~ 154.

8　高俊华，方茂东，张仲荣，等. 柴油机排气微粒中多环芳香烃的色谱质谱分析 [J]. 内燃机学报, 2009, 27(5): 423 ~ 429.
Gao Junhua, Fang Maodong, Zhang Zhongrong, et al. Analysis of PAHs in particulate matter of a diesel engine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Transactions of CSICE, 2009, 27 (5): 423 ~ 429. (in Chinese)

9　Lapuerta M, Ballesteros R, Rodríguez-Fernández J. Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter [J]. Measurement Science and Technology, 2007, 18(3): 650 ~ 658.

10　侯新村. 生物柴油木本能源植物中国黄连木的调查与研究 [D]. 北京：中国林业科学研究院, 2006.
Hou Xincun. Investigation and research on woody energy plant *Pistacia chinensis* Bunge for biodiesel [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry Sciences, 2006. (in Chinese)

11　Chuepeng S, Xu H M, Tsolakis A, et al. Particulate emissions from a common rail fuel injection diesel engine with RME-based biodiesel blended fuelling using thermo-gravimetric Analysis [C]. SAE Paper 2008 - 01 - 0074, 2008.

12　Aaron Williams, Robert L McCormick, Robert Hayes R, et al. Effect of biodiesel blends on diesel particulate filter performance [C]. SAE Paper 2006 - 01 - 3280, 2006.