

# 乙醇/柴油燃烧颗粒状态特征试验研究\*

李铭迪<sup>1</sup> 王忠<sup>1</sup> 李立琳<sup>1,2</sup> 陈林<sup>1</sup> 李瑞娜<sup>1</sup>

(1. 江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013; 2. 河南工程学院机械工程学院, 郑州 451191)

**摘要:** 针对柴油机燃用乙醇/柴油的燃烧颗粒, 采用热重分析、扫描/透射电镜和颗粒分级采样的方法, 研究乙醇/柴油燃烧颗粒的状态特征, 探讨颗粒组分、粒径分布和微观结构随乙醇掺混比例的变化规律。热重分析结果表明, 碳烟约占乙醇/柴油燃烧颗粒总质量的75%; 随着乙醇掺混比例的增加, 颗粒组分中的可溶性有机物比例升高, 硫酸盐比例下降。颗粒分级采样结果表明, 掺混乙醇后, 粒径在0.78~1.4 μm范围内的颗粒减少, 粒径为0.25 μm的颗粒增加, 颗粒粒径向小粒径方向移动。扫描/透射电镜结果表明, 随着乙醇掺混比例的增加, 颗粒的团聚程度提高; 颗粒微观结构呈聚合、内核-外壳和有序结构。

**关键词:** 乙醇 柴油 排放颗粒物 特性分析

**中图分类号:** TK421+.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)03-0028-05

## Particulate Status of Diesel Engine Fueled with Ethanol/Diesel Blends

Li Mingdi<sup>1</sup> Wang Zhong<sup>1</sup> Li Lilin<sup>1,2</sup> Chen Lin<sup>1</sup> Li Ruina<sup>1</sup>

(1. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. College of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

**Abstract:** The particulate status characteristics of diesel engine particulate were studied by using thermo gravimetric analysis, scanning/transmission electron microscopy (SEM/TEM) and staged sampling particulate system methods. The variation of the composition, size distribution and microstructure of particulate with different ethanol ratios were studied. Results showed that soot accounted for about 75% of the total particulate mass. With the increase of ethanol ratios, the proportion of soluble organic fraction (SOF) increased and sulfate decreased. With the increase of ethanol ratios, the particulate of size range 0.78~1.4 μm decreased and the proportion of 0.25 μm increased. The distribution of particulate moved to small size. The particulate size decreased and agglomeration improved with the increase in the proportion of ethanol ratios. The microstructure of the particulate was polymerization, core-shell and disordered.

**Key words:** Ethanol Diesel Particulate emission Characteristic analysis

### 引言

颗粒物是大气污染的主要来源, 尤其是PM<sub>2.5</sub> (粒径小于2.5 μm)浓度的增加, 造成灰霾天气频繁出现。柴油机颗粒排放是PM<sub>2.5</sub>的主要来源之一。柴油机燃用乙醇可以增加燃烧过程中的活性氧浓

度, 改善燃烧过程, 降低颗粒排放量。对于柴油机燃用乙醇/柴油的燃烧和排放问题, 国内外进行了大量研究<sup>[1-3]</sup>。课题组前期对柴油机燃用乙醇/柴油燃烧过程和排放研究结果表明: 随着乙醇掺混比例的增加, 滞燃期延长, 燃烧终点提前, 燃烧持续期缩短, 烟度明显降低<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2012-02-22 修回日期: 2012-04-09

\* 国家自然科学基金资助项目(50776042)、江苏省高校自然科学基金重点资助项目(10KJA470009)、江苏省2012年研究生创新计划资助项目(CXZZ12\_0676)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介: 李铭迪, 博士生, 主要从事清洁代用燃料研究, E-mail: lmd-fj@163.com

通讯作者: 王忠, 教授, 博士生导师, 主要从事清洁代用燃料研究, E-mail: wangzhong@ujs.edu.cn

国内外学者围绕表征颗粒状态特征的颗粒组分、微观结构和粒径分布规律进行了研究<sup>[5-11]</sup>。综合可以看出,颗粒组分、微观结构和粒径分布规律与燃料性质、燃烧过程密切相关。本文针对柴油机燃烧过程中,掺混含氧燃料对颗粒组分、微观结构和粒径分布影响的问题,采用热重分析、扫描电镜、透射电镜和颗粒分级采样技术,对颗粒的特性加以研究,以达到揭示含氧燃料对颗粒状态特征影响规律的目的。

## 1 试验设备与方案

### 1.1 试验用柴油机

试验采用 YZ4DB3 型直列 4 缸增压中冷柴油机,主要参数见表 1。燃料选用市售国 III 0 号柴油和分析级无水乙醇,乙醇和柴油的主要理化性质见表 2。

表 1 YZ4DB3 型柴油机主要参数

Tab. 1 Main parameters of YZ4DB3 diesel engine

参数	数值
燃烧类型	直喷
缸径×行程/mm×mm	105×118
压缩比	17.5
喷油装置类型	电控单体组合泵
喷射压力/MPa	150
喷射正时装置	电控
标定功率/kW	76
标定功率转速/ $r\cdot\text{min}^{-1}$	2900
最大扭矩/ $N\cdot\text{m}$	310
最大扭矩转速/ $r\cdot\text{min}^{-1}$	1800

表 2 乙醇和柴油的主要理化性质

Tab. 2 Main physical and chemical properties of ethanol and diesel

参数	乙醇	柴油
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.792	0.848
动力粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	1.20	4.0~6.0
氧质量分数/%	34.8	0
硫质量分数	0	$3.5\times 10^{-4}$
10% 蒸余物残炭质量分数/%		0.3
硫酸盐灰分质量分数/%		0.01
十六烷值	< 8	40~55
气化潜热/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	862	270

### 1.2 试验方案

在不改变柴油机结构参数和供油提前角的条件下,选取两种乙醇掺混比例(10%和20%),不添加助溶剂与柴油进行在线混合,两种掺混比的乙醇/柴油混合燃料分别记为 E10 和 E20。采用柴油机标定转速、全负荷工况稳定运行 10 min 的试验方法,采

集燃烧颗粒作为样品,应用热重分析、扫描/透射电镜和颗粒分级采样的方法,研究乙醇掺混比例对燃烧颗粒状态特征的影响。

## 2 颗粒组分分析

热重分析法是在一定温度程序控制下加热,使样品发生分解、氧化和蒸发等一系列质量变化,利用热天平记录样品质量随温度的变化曲线,即失重百分数曲线(TG 曲线),对 TG 曲线一次微分得到反映样品质量变化率的微商热重曲线(DTG 曲线)。通过 TG 曲线和 DTG 曲线的结合,可以得到样品中不同组分的相对含量。试验采用瑞士 METTLER 公司的 TGA/DSC1 型热重分析仪。

### 2.1 碳烟

颗粒的燃烧特性主要表现为碳烟的燃烧过程,挥发组分的燃烧不明显。因此,通过燃烧特性的分析可以确定碳烟在颗粒中的质量分数。采用升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度由  $50^\circ\text{C}$  加热至  $750^\circ\text{C}$  的升温程序。在加热炉内通入流量为  $50\text{ mL}/\text{min}$  的  $\text{O}_2$  作为反应气,为样品反应提供燃烧条件。

图 1 所示为柴油机燃用柴油、E10 和 E20 的颗粒燃烧特性对比。温度在  $400\sim 600^\circ\text{C}$  范围内时碳烟发生燃烧,DTG 曲线出现明显峰值,样品质量迅速下降,此阶段样品失重约占样品总质量的 75%。温度大于  $650^\circ\text{C}$  时,TG 和 DTG 曲线维持水平,颗粒中可燃物质已经基本燃烧完全。

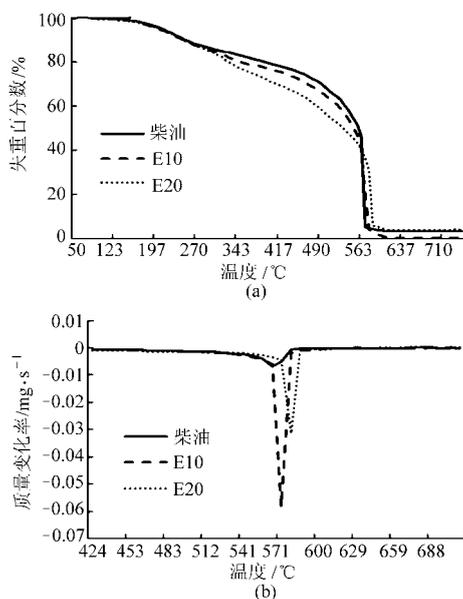


图 1 乙醇掺混比例对颗粒燃烧特性的影响

Fig. 1 Effect of ethanol ratios on particulate combustion

(a) TG 曲线 (b) DTG 曲线

由图 1a 可以看出,随着乙醇掺混比例的增加,颗粒质量的下降速度变快,碳烟组分燃烧峰值时刻推迟,颗粒中最后的残余质量减小。由图 1b 可以看

出,与柴油的失重速率相比,掺混乙醇后,颗粒的失重速率明显增加,且失重速率峰值对应时刻滞后。

## 2.2 可溶性有机物

可溶性有机物(SOF)与碳烟的反应温度范围不同,因此可以将颗粒中的SO<sub>F</sub>和碳烟分开。SO<sub>F</sub>的挥发温度范围为100~350℃。采用升温速率为20℃/min,温度由50℃加热至450℃的升温程序。在加热炉内通入流量为50 mL/min的N<sub>2</sub>作为反应气,为样品排除氧气。

图2所示为柴油、E10和E20燃烧颗粒挥发特性的对比曲线。柴油燃烧颗粒DTG曲线最大峰值对应的温度为228℃,在整个温度范围内DTG曲线出现了一些小峰。温度从145℃到450℃,颗粒样品失重约占样品总质量的20%。由图2a可以看出,随着乙醇掺混比例的增加,颗粒中SO<sub>F</sub>组分的挥发速度变快,且SO<sub>F</sub>组分占颗粒总质量的比例增加。由图2b可以看出,与柴油的失重速率相比,掺混20%乙醇后,颗粒质量的失重速率明显增加,且失重速率峰值对应时刻滞后。

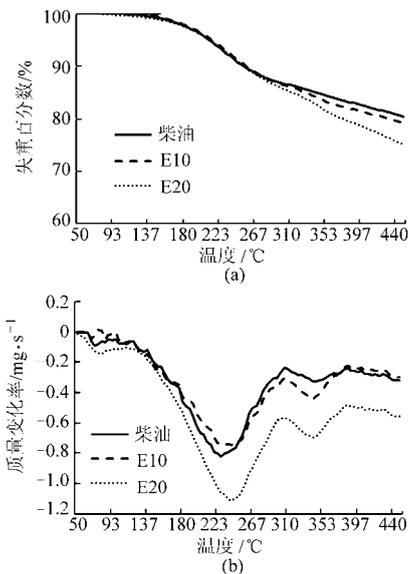


图2 乙醇掺混比例对颗粒挥发性的影响

Fig.2 Effect of ethanol ratios on evaporation of particulate  
(a) TG曲线 (b) DTG曲线

通过颗粒燃烧特性和挥发特性的分析,得到表3所示柴油、E10和E20燃烧颗粒各组分的百分比。可以看出,掺混乙醇对燃烧颗粒中碳烟百分比的影响不大,碳烟占颗粒总质量的百分比在75%左右;柴油机燃用柴油、E10和E20的燃烧颗粒中SO<sub>F</sub>百分比分别为20%、22%和24%,随着乙醇掺混比例的增加,颗粒中SO<sub>F</sub>组分的百分比增加。颗粒中除去碳烟和SO<sub>F</sub>外的主要物质是硫酸盐,乙醇不含硫,使得柴油掺混乙醇的燃烧颗粒组分中的硫酸盐百分比明显下降。

表3 颗粒各组分百分比

Tab.3 Percentage of particulate components %

燃料	碳烟	SO <sub>F</sub>	硫酸盐等
柴油	75	20	5
E10	74	22	4
E20	75	24	1

## 3 微观结构分析

采用日本精工JSM-7001F型热场发射扫描电镜(SEM)和JEM-2100(HR)型高分辨透射电镜(TEM)对柴油机燃用不同乙醇掺混比例的乙醇/柴油燃烧颗粒的微观结构进行拍摄。

JSM-7001F型的放大倍数为10倍~50万倍,分辨率为1.2 nm(30 kV)、3.0 nm(1 kV)。JEM-2100(HR)型的放大倍数为2 000倍~150万倍,点分辨率为0.23 nm,晶格分辨率为0.14 nm。

### 3.1 颗粒SEM分析

图3所示为采用扫描电镜得到的柴油、E10和E20燃烧颗粒SEM图。可以看出,乙醇/柴油燃烧颗粒呈链状和团状结构;随着乙醇掺混比例的增加,颗粒的粒径减小,团聚程度提高,排列结构越紧密。主要原因:乙醇分子中的C—O化学键发生断裂,形成活性含氧中间体,促进生成颗粒的氧化作用;乙醇含有34.8%的氧,增加了燃烧过程中活性氧浓度,促进了碳的转化,使得颗粒形成过程中碳核的直径减小;在乙醇分子中的羟基作用下,颗粒表面间易发生非架桥团聚反应,促进了颗粒的团聚;非架桥团聚反应生成了少量的水,颗粒通过晶桥作用相互结合,使得颗粒结构更紧密。

### 3.2 颗粒TEM分析

图4所示为采用透射电镜得到的颗粒内部微观结构图。由图4a可以看出,燃烧过程中形成的颗粒在颗粒间液桥和固桥力作用下,发生团聚、凝结,颗粒呈现聚合的链状结构。由图4b可以看出,单个颗粒内部呈内核加外壳的结构。颗粒的内核-外壳结构的形成过程主要是燃料在高温下裂解,形成的小分子中间产物(如C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>等)通过加成环化反应形成碳核的前驱体多环芳香烃(PAHs),PAHs最终形成无序的颗粒内核。一个或多个碳核通过表面生长、吸附有机物不断长大,形成内核-外壳颗粒结构。由图4c可以看出,单个颗粒内部呈无序结构,表明燃烧过程中形成的PAHs直接形成了颗粒。

## 4 粒径分布特征

采用MOUDI颗粒分级采样装置,对粒径在

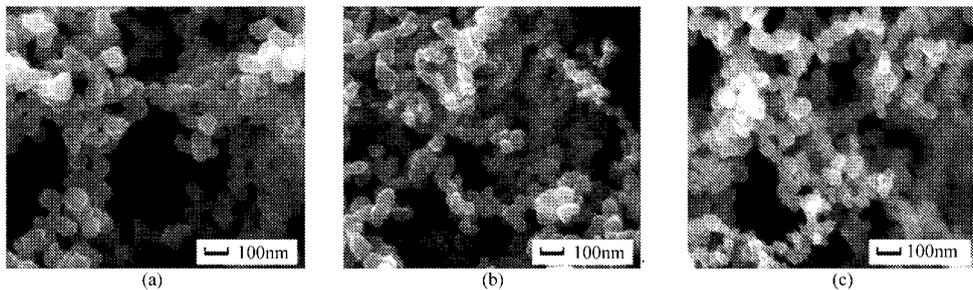


图 3 不同乙醇掺混比的颗粒形貌图

Fig. 3 Morphology of particulate under different ethanol/diesel blends ratios

(a) 柴油 (b) E10 (c) E20

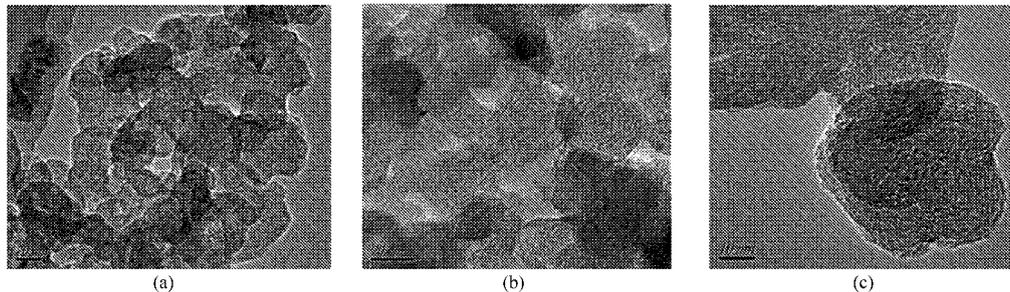


图 4 透射电镜颗粒微观结构

Fig. 4 Microstructure of particulate by transmission electron microscope

(a) 60 万倍 (b) 100 万倍 (c) 150 万倍

0.25 ~ 18  $\mu\text{m}$  范围内的颗粒进行分级采样, 采样装置的示意图如图 5 所示。各阶冲击器的喷孔直径、数目和采集颗粒粒径范围见表 4。颗粒通过冲击器后, 不同粒径的颗粒被分别捕捉到冲击器不同阶层的铝箔上。

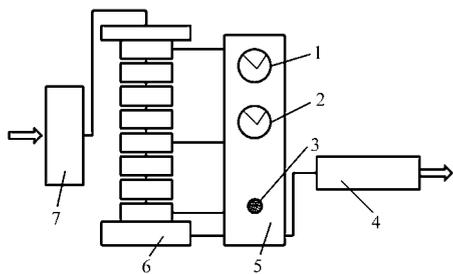


图 5 颗粒分级采样装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of staged sampling particulate system

1. 上压差表 2. 下压差表 3. 流量调节阀 4. 真空抽气泵  
5. 压差计 6. 冲击器 7. 冷却水箱

柴油机燃用柴油、E10 和 E20 的颗粒粒径分布如图 6 所示。可以看出, 粒径在 0.44 ~ 14  $\mu\text{m}$  范围内呈近似正态分布; 粒径为 0.25  $\mu\text{m}$  的颗粒在颗粒总质量中所占的比例最大。燃用柴油、E10 和 E20 的颗粒, 粒径 0.78  $\mu\text{m}$  颗粒占颗粒总质量的百分比分别为 24%、19% 和 15%; 粒径 1.4  $\mu\text{m}$  颗粒占颗粒总质量百分比分别为 22%、15% 和 11%。可以看出, 随着乙醇掺混比例的增加, 粒径范围在 0.78 ~ 1.4  $\mu\text{m}$  间的颗粒百分比明显下降。燃用柴油、E10 和 E20 的颗粒, 粒径小于等于 2.5  $\mu\text{m}$  的颗粒占总

质量的百分比分别为 92%、91% 和 95%。可以看出, 柴油机 90% 以上颗粒粒径小于或等于 2.5  $\mu\text{m}$ ; 与柴油燃烧颗粒相比, 掺混 20% 乙醇的混合燃料燃烧颗粒, 粒径小于或等于 2.5  $\mu\text{m}$  的颗粒占颗粒总质

表 4 MOUDI 各阶层喷孔直径、数目和颗粒粒径

Tab. 4 Particulate size, nozzle number and diameter of MOUDI

阶层	喷孔直径/mm	喷孔数目/个	平均粒径/ $\mu\text{m}$
0	17.10	1	> 18
1	8.89	1	14
2	3.80	10	7.8
3	2.47	10	4.4
4	1.37	20	2.5
5	0.72	40	1.4
6	0.41	80	0.78
7	0.13	900	0.44
8	0.10	900	0.25

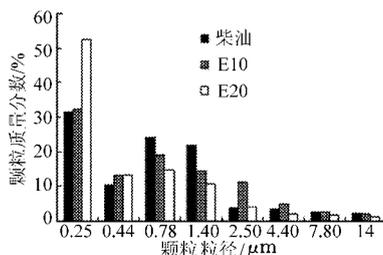


图 6 柴油、E10 和 E20 燃烧颗粒的粒径分布

Fig. 6 Size distribution of particular of diesel, E10 and E20

量的百分比略有上升。

燃用柴油、E10 和 E20 的颗粒,粒径  $0.25\ \mu\text{m}$  颗粒所占颗粒总质量的百分比分别为 31%、33% 和 52%。与柴油燃烧颗粒相比,掺混 20% 乙醇的燃烧颗粒,粒径  $0.25\ \mu\text{m}$  颗粒所占颗粒总质量的百分比明显上升,即掺混乙醇使得燃烧颗粒的粒径向小粒径方向移动。主要由于乙醇在颗粒形成过程中形成较少的核,核的相互聚合较少,颗粒的粒径变小;具有氧化性的羟基( $-\text{OH}$ ) 自由基,在燃烧过程中对生成的颗粒有一定的氧化作用;同时,乙醇含氧增加了燃烧过程中活性氧浓度,促进了碳的转化,使得颗粒形成过程中碳核的直径减小,颗粒粒径减小。

## 5 结 论

(1) 乙醇/柴油燃烧颗粒中的碳烟约占颗粒总

质量的 75%;随着乙醇掺混比例的增加,颗粒中的可溶性有机物百分比升高,硫酸盐百分比下降。柴油掺混含氧燃料可以降低颗粒排放中硫酸盐组分的比例。

(2) 乙醇/柴油燃烧颗粒的微观结构呈聚合、内核-外壳和无序结构;随着乙醇掺混比例的增加,颗粒的粒径减小,团聚程度提高。

(3) 乙醇/柴油燃烧颗粒粒径在  $0.44 \sim 14\ \mu\text{m}$  范围内呈近似正态分布;掺混乙醇后,粒径在  $0.78 \sim 1.4\ \mu\text{m}$  范围的百分比减少,粒径为  $0.25\ \mu\text{m}$  的颗粒百分比增加,颗粒的粒径分布向小粒径方向移动。柴油掺混乙醇改善了燃烧过程,促进了颗粒的氧化,使得小粒径颗粒增加。

## 参 考 文 献

- 1 Gunfeel Moon, Yonggyu Lee, Kyonam Choi, et al. Emission characteristics of diesel, gas to liquid, and biodiesel-blended fuels in a diesel engine for passenger cars[J]. Fuel, 2010, 89(12):3 840 ~ 3 846.
- 2 Ekren Buyukkaya. Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics[J]. Fuel, 2010, 89(10):3 099 ~ 3 105.
- 3 姚春德,夏琦,阳向兰,等. 柴油/甲醇组合燃烧增压中冷发动机的甲醛及常规排放特性[J]. 燃烧科学与技术,2010, 16(2):155 ~ 159.  
Yao Chunde, Xia Qi, Yang Xianglan, et al. Characteristic of regulated emissions and formaldehyde emission from turbocharged inter-cooled diesel engine with diesel/methanol compound combustion mode[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2010, 16(2):155 ~ 159. (in Chinese)
- 4 李铭迪,王忠,许广举,等. 乙醇/柴油混合燃料燃烧过程与排放试验研究[J]. 农业工程学报,2012,28(2):29 ~ 34.  
Li Mingdi, Wang Zhong, Xu Guangju, et al. Experimental investigation on combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with ethanol/diesel blends[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(2): 29 ~ 34. (in Chinese)
- 5 Rhead M M, Hardy S A. The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emission[J]. Fuel, 2003, 82(4): 385 ~ 393.
- 6 Tomoji Ishiguro, Yoshiki Takatori, Kazuhiro Akihama. Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell[J]. Combustion and Flame, 1997, 108(1 ~ 2): 231 ~ 234.
- 7 Randy L, Vander Wal, Aaron J Tomasek. Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure[J]. Combustion and Flame, 2003, 134(1):1 ~ 9.
- 8 Cheng C H, Cheung C S, Chan T L, et al. Experimental investigation on the performance, gaseous and particulate emissions of a methanol fumigated diesel engine[J]. Science of the Total Environment, 2008, 389(1): 115 ~ 124.
- 9 马志豪,张小玉,王鑫,等. 基于热重分析法的生物柴油柴油发动机颗粒排放研究[J]. 农业机械学报,2011,42(9): 26 ~ 29.  
Ma Zhihao, Zhang Xiaoyu, Wang Xin, et al. Particulate emissions of engine fuelled with biodiesel-diesel blends using thermogravimetric analysis[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(9):26 ~ 29. (in Chinese)
- 10 陈虎,陈文森,王建昕,等. 柴油机燃用乙醇-甲酯-柴油时 PM 排放特性的研究[J]. 内燃机学报,2007,25(1):47 ~ 52.  
Chen Hu, Chen Wenmiao, Wang Jianxin, et al. Study on PM emission characteristics of diesel engine fueled with ethanol-ester-diesel fuel[J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(1): 47 ~ 52. (in Chinese)
- 11 雷基林,申立中,毕玉华,等. 乙醇-生物柴油-柴油混合燃料对柴油机性能和排放的影响[J]. 农业机械学报,2012, 43(11):21 ~ 25,6.  
Lei Jilin, Shen Lizhong, Bi Yuhua, et al. Impact of combustion of BED blend fuel on diesel engine performance and emissions [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(11):21 ~ 25,6. (in Chinese)