

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.07.004

生物柴油/柴油发动机排放颗粒电镜分析*

马志豪¹ 张小玉¹ 马凡华² 徐 斌¹ 吴 建¹

(1. 河南科技大学车辆与动力工程学院, 洛阳 471003; 2. 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

【摘要】 利用高分辨率透射电镜研究了三缸直喷式柴油机在两种供油提前角和两个工况时, 燃用两种比例的生物柴油/柴油混合燃料时产生的颗粒微观结构和尺寸。结果表明, 在所研究的条件下, 发动机燃料燃烧产生的颗粒由球形的原始粒子构成, 且呈现出不同形状, 具有分形结构特性; 原始粒子具有多层类石墨微晶结构, 且存在无序内核区。B0 和 B20 燃料产生的原始粒子的直径分别在 25.6 ~ 31.3 nm 和 28.7 ~ 40.0 nm 之间, 燃用生物柴油时产生的颗粒原始粒子平均直径大于柴油。

关键词: 柴油机 生物柴油 颗粒排放 微观结构 电镜分析

中图分类号: TK421+.6; TK46+.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)07-0019-05

HRTEM Analysis of Particles of Diesel Engine Fuelled with Biodiesel

Ma Zhihao¹ Zhang Xiaoyu¹ Ma Fanhua² Xu Bin¹ Wu Jian¹

(1. College of Vehicle and Motive Power Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China
2. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract

Microstructure and size of particle emitted from the three-cylinder, direct injection diesel engine were investigated by using HRTEM under two fuel supply advance angles, two operating conditions and two kinds of proportions of biodiesel/diesel blends. The results indicated that under the research conditions, spherical primary particles consisted of the particles generated by the combustion of the fuels. The particles exhibited the different shapes and characteristics of fractal structure. The primary particles have multilayer graphite-like microcrystal structure. The diameters of primary particle for B0 and B20 are ranged between 25.6 ~ 31.3 nm and 28.7 ~ 40.0 nm, respectively. Mean diameter of primary particles of B20 is larger than that of B0.

Key words Diesel engine, Biodiesel, Particle emissions, Microstructure, HRTEM analysis

引言

从法医学角度, 对柴油机产生的碳烟(soot) 颗粒尺寸、形状和化学形态的深入研究不仅可以明确其对人类健康的影响^[1~3], 而且能够辨别从大气环境中采集的颗粒样品并分析其来源; 从汽车工程角度, 该研究不仅可以认识燃料的燃烧机理, 从而完善燃烧, 降低颗粒的生成, 而且有助于开发高效柴油颗粒捕捉器^[4]。

Lee 等^[5]对一台单缸增压直喷式柴油机在不同工况时颗粒排放的微观结构进行了形态学观察和分析。结果表明, 在大部分工况下, 球形原始粒子聚集在一起而形成大的团粒群。低负荷时产生的粒子显现出无定形结构, 可能包含大量的可溶性有机成分; 在大负荷时收集的碳烟颗粒大多数呈石墨结构。在不同的工况, 测量的原始粒子直径在 34.4 ~ 28.5 nm 之间。在大负荷工况观察到的更小原始粒子是由于遇到高温氧化导致的。Zhu 等^[3]在一台 1.7 L 轻型

收稿日期: 2011-07-16 修回日期: 2011-09-09
* 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室开放基金资助项目(KF11161)、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)和河南省基础研究资助项目(092300410125)
作者简介: 马志豪, 教授, 博士生导师, 主要从事内燃机燃料燃烧和污染物控制技术研究, E-mail: mazhihao@mail.haust.edu.cn

柴油机上研究了颗粒物质的微观结构,结果表明,颗粒呈石墨微晶结构,尤其在高负荷时。用拉曼光谱分析显示,柴油颗粒与典型的石墨原子结构极为相似,并且其微晶结构的程度随发动机负荷的增加而增大。组成颗粒的原始粒子直径在 19.4 ~ 32.5 nm 范围内。

尽管许多研究者对发动机燃用柴油产生颗粒的微观结构和挥发性成分进行了研究^[7~8],但是对发动机燃用黄连木籽生物柴油时产生颗粒的微观结构尚未见报道。本研究对燃用黄连木籽生物柴油发动机的颗粒微观结构、微观形貌和尺寸进行分析研究。

1 试验装置和方法

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 型柴油机技术参数

Tab.1 Technical parameters of YTR3105 diesel engine

参数	数值
型式	三缸、水冷、四冲程
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 型水力测功机和洛阳南峰 CUM3A 型综合测控装置调节;使用 HORIBA 公司的 MDLT-1302TMA 分流式颗粒采样系统采集发动机排气中的颗粒。采用日本电子公司生产的 JEM-2100 型高分辨率透射电子显微镜进行颗粒的粒径分析,主要性能参数:加速电压 80、100、120、160、200 kV,点分辨率 0.194 nm,晶格分辨率 0.14 nm。

1.2 试验方法

选择 0 号柴油和作者制取的黄连木籽生物柴油按 20% 体积分数混合,得到黄连木籽生物柴油-柴油混合燃料作为试验用油,分别记作 B0 和 B20。混合燃料的理化特性见表 2。

由表可知,黄连木籽生物柴油的十六烷值要高于柴油,密度稍大于柴油,硫含量和低热值小于柴油。并且由试验可知,随着黄连木籽生物柴油掺混比的增加,十六烷值和密度逐渐增大,而低热值逐渐降低。

表 2 试验用油的理化特性

Tab.2 Physical and chemical characteristics of the test fuels

参数	B0	B20
生物柴油体积分数/%	0	20
十六烷值	53.65	56.96
低热值/MJ·kg ⁻¹	45.39	43.79
密度(25℃)/kg·m ⁻³	846	851
氧质量分数/%		2.41
硫含量	5.0 × 10 ⁻⁴	4.0 × 10 ⁻⁴

在发动机试验台架上,调整静态供油提前角为 13.5°CA 和 16.5°CA,在最大扭矩工况 1 500 r/min、192 N·m(工况 1)和标定工况 2 400 r/min、164 N·m(工况 2),分别对 B0 和 B20 两种燃料进行测试。本次试验采用分流稀释,稀释比为 5。在发动机给定工况下稳定运转时,用 Whatman GF/C 玻璃超细纤维滤纸收集颗粒。用透射电镜对收集的颗粒进行测试时,保持电压为 200 kV,电流(102 ± 0.2)μA,得到放大倍数为 4 万倍和 40 万倍时的电镜照片。利用不同放大倍数的电镜照片并结合图像处理软件,在保证电镜照片中原始粒子边界清晰可辨的前提下,尽可能多的统计原始粒子的粒径,文中每种燃料和工况下原始粒子的统计范围为 110 ~ 130 个。

2 结果与分析

2.1 碳烟(soot)形貌

图 1 和图 2 分别为燃用 B0 和 B20 燃料时在不同喷油定时和工况下发动机产生的碳烟微观形貌。可知,碳烟颗粒是由大小不等的原始粒子堆积而形成的团粒,尽管这些团粒的形状呈现出无规律性,但组成团粒的原始粒子接近球形。这些由成百上千的球状原始粒子堆积成的颗粒呈现出不规则的形状,具有典型的分形结构特性。颜色较深的区域是多个原始粒子叠加的结果。同时还可看出,燃料类型、喷油定时和工况对碳烟颗粒的形貌不产生影响。

2.2 原始粒子微观结构

图 3 和图 4 分别给出了 B0 和 B20 燃料碳烟的原始粒子微观结构。从形态学和内部结构看,两种燃料产生的碳烟原始粒子没有明显区别。每一个原始粒子都由内核和外壳两部分组成。在原始粒子的中心区域存在着无序的内核区,属于非晶态结构。Tomoji Ishiguro 等的研究表明^[9]:非晶态的内核具有较弱的热稳定性,易被氧化。从图中可以观察到,有的内核区内又包含了 2 个或多个涡旋小粒子。外

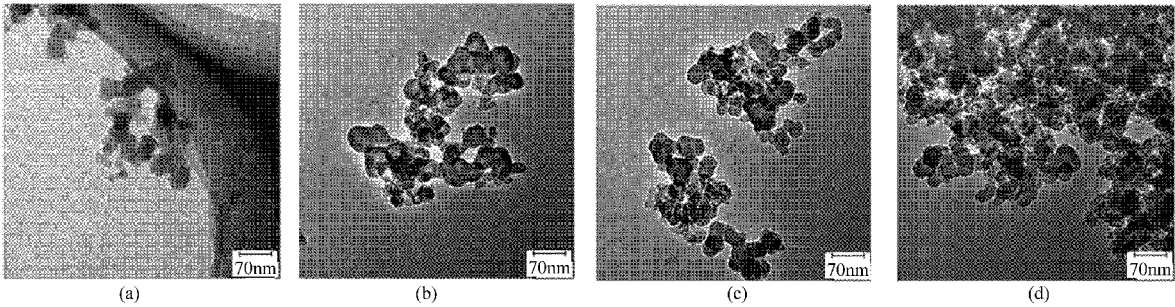


图 1 B0 燃料的碳烟形貌(放大倍数为 4 万倍)

Fig. 1 Morphology of soot produced by B0 and magnified for 40 thousand times
(a) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (b) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m
(c) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (d) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m

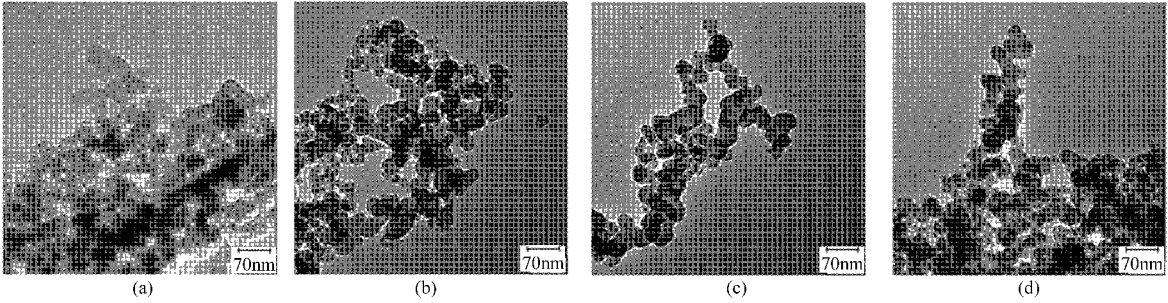


图 2 B20 燃料的碳烟形貌(放大倍数为 4 万倍)

Fig. 2 Morphology of soot produced by B20 and magnified for 40 thousand times
(a) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (b) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m
(c) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (d) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m

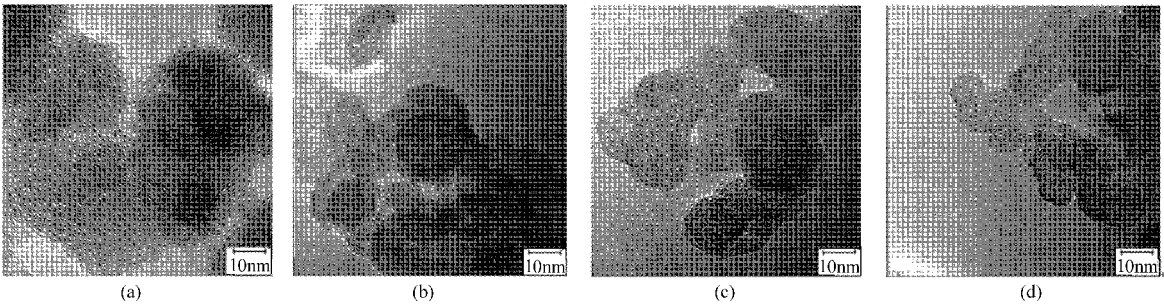


图 3 B0 燃料的碳烟原始粒子微观结构(放大倍数为 20 万倍)

Fig. 3 Primary particles of soot produced by B0 and magnified for 200 thousand times
(a) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (b) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m
(c) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (d) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m

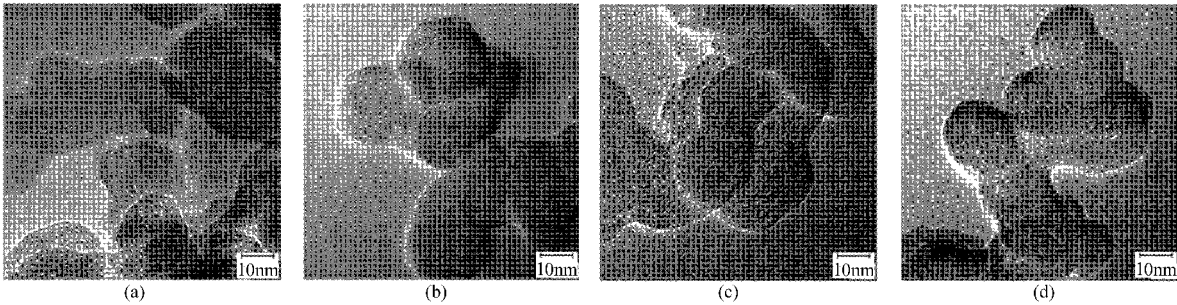


图 4 B20 燃料的碳烟原始粒子微观结构(放大倍数为 20 万倍)

Fig. 4 Primary particles of soot produced by B20 and magnified for 200 thousand times
(a) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (b) $\theta = 13.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m
(c) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (d) $\theta = 16.5^{\circ}\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m

壳具有明显的碳层结构,属于多层石墨微晶结构,层与层之间受到扭转和平移。这些石墨状结晶物基本上按同心排列,并相互缠绕在一起,呈现出高度紊乱的形貌。

B0 和 B20 两种燃料燃烧产生的碳烟在结构上相似,但也存在差别,虽都有相似的类石墨化结构,但 B20 燃料的石墨晶体的片晶间距均匀性和片晶平行度都要高于 B0;另外在 B0 产生的碳烟微观结构中可以看出原始粒子的中心有空洞存在,而在 B20 中这种空洞不明显。从图中可以看出,喷油定时和工况对颗粒的微观结构有一定的影响,但这种影响并没有显示出一定的规律性。

2.3 原始粒子粒径尺寸

图 5 和图 6 分别是 B0 和 B20 燃料在两种工况下原始粒子粒径分布。可以看出原始粒子的粒径分布呈高斯分布规律。对于 B0 燃料,原始粒子的投

影直径主要集中在 10 ~ 40 nm 范围内;而 B20 燃料,原始粒子的投影直径主要集中在 10 ~ 50 nm 范围内。从统计平均规律来分析,喷油定时对碳烟的原始粒子尺寸影响很小,喷油定时的不同,会使预混燃烧和扩散燃烧的比例不同,从试验可知,扩散燃烧比例越大,碳烟的生成量越大。对过量空气系数接近的燃烧由喷油定时引起的预混燃烧和扩散燃烧比例的不同影响了碳烟的生成量,而对碳烟的形成机理的影响尚不明显。由图还可看出,组成碳烟的原始粒子直径并不随发动机工况的变化而变化。这可能是由于两个工况均处于不同转速时的最大负荷,此时,发动机的过量空气系数均比较小且十分接近。Chandler 等^[10]在一台六缸、增压中型柴油机上做了不同工况下的颗粒研究结果也表明,原始粒子的直径在 30 ~ 50 nm 范围内,与工况关系不大。对特定的工况,原始粒子的尺寸呈单分散性。

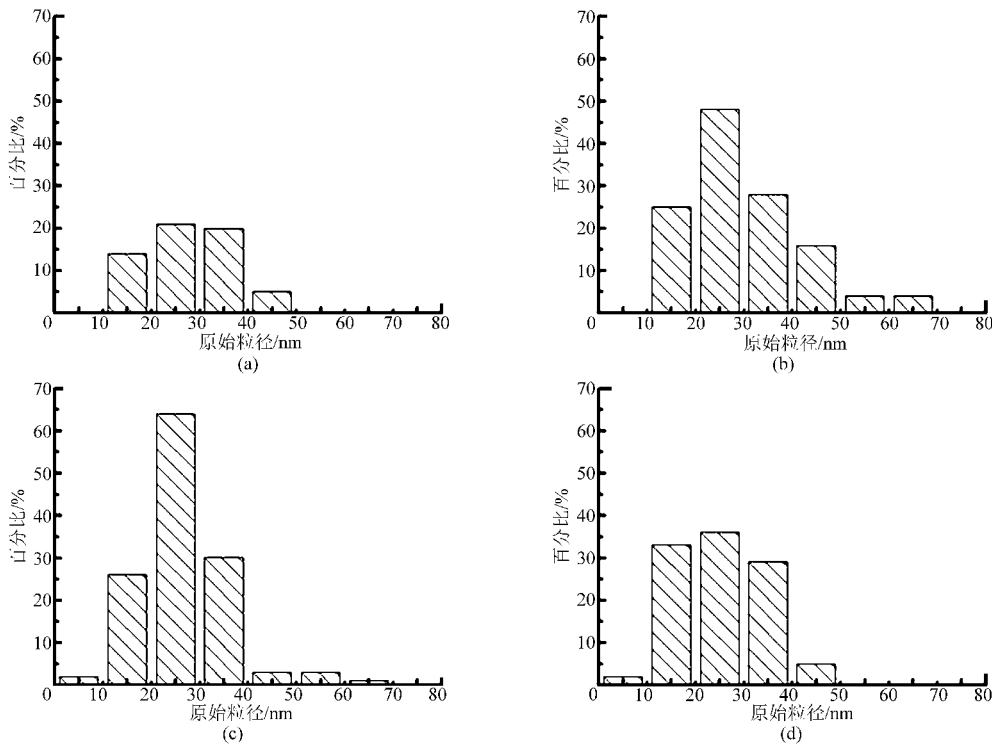


图 5 B0 燃料的原始粒子粒径分布

Fig. 5 Diameters distribution of primary particle produced by B0

(a) $\theta = 13.5^\circ\text{CA}$, 1500 r/min, 192 N·m (b) $\theta = 13.5^\circ\text{CA}$, 2400 r/min, 164 N·m

(c) $\theta = 16.5^\circ\text{CA}$, 1500 r/min, 192 N·m (d) $\theta = 16.5^\circ\text{CA}$, 2400 r/min, 164 N·m

在发动机燃烧每一种燃料时,对这种燃料在各个工况下,所得原始粒子的粒径进行加和平均计算,得燃用 B0 时产生颗粒的平均原始粒子的直径在 25.6 ~ 31.3 nm 之间,而 B20 的原始粒子的平均直径在 28.7 ~ 40.0 nm 之间。对同种燃料不同工况下的平均粒径再进行加和平均计算,得燃用 B0 燃料的原始粒子的平均直径为 28.2 nm, B20 燃料的平均

直径为 34.2 nm。可见燃用生物柴油时组成发动机颗粒的原始粒子的平均直径大于柴油,这可能是由于生物柴油的密度和粘度要高于柴油,在相同的喷油压力下,雾化较差,油气混合不均,高温缺氧区域增加;其次,生物柴油的贯穿距离增大,导致喷到燃烧室壁面上的燃油增多,未燃碳氢增多,原始粒子的直径增大。

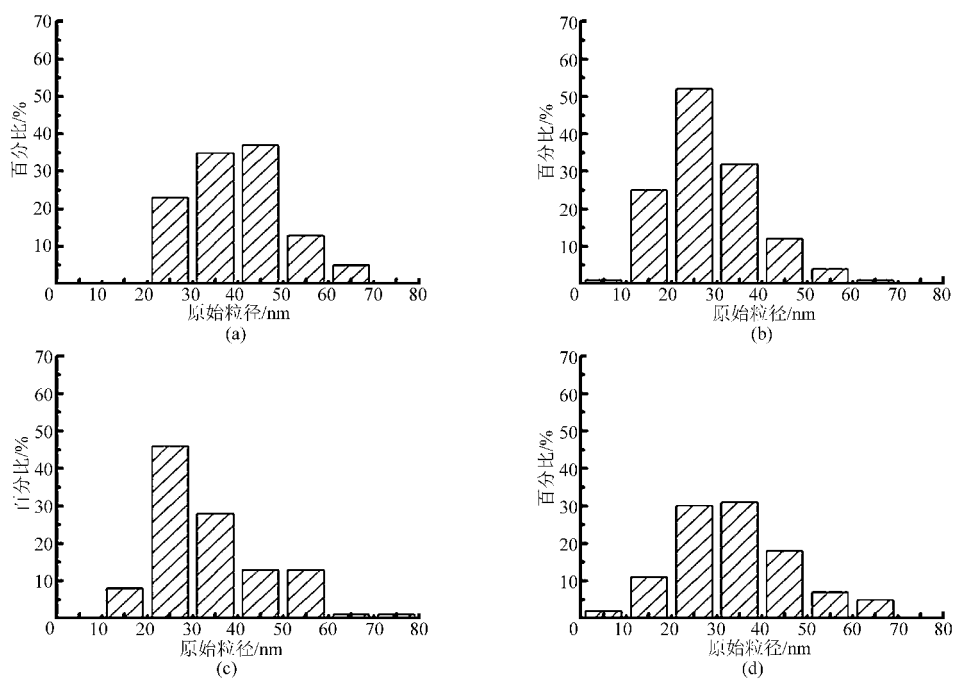


图 6 B20 燃料的原始粒子粒径分布

Fig. 6 Diameters distribution of primary particle produced by B20

(a) $\theta = 13.5^\circ\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (b) $\theta = 13.5^\circ\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m
(c) $\theta = 16.5^\circ\text{CA}$, 1 500 r/min, 192 N·m (d) $\theta = 16.5^\circ\text{CA}$, 2 400 r/min, 164 N·m

3 结论

- (1) 发动机的碳烟颗粒由数十、数百个球形原始粒子堆积而成,其形状无规则,具有分形结构特性。
- (2) 组成颗粒的原始粒子具有外壳和内核两部

分,外壳呈现出多层石墨微晶结构,内核为无序非晶态结构,B20 燃料的石墨晶体的片晶间距均匀性和片晶平行度都要高于 B0。

(3) 喷油定时和工况对原始粒子的粒径影响不大;燃用生物柴油时,发动机颗粒的原始粒子平均粒径要大于柴油。

参 考 文 献

1 Nygaard U C, Samuelsen U, Asae A, et al. The capacity of particles to increase allergic sensitization is predicted by particle number and surface area, not by particle mass[J]. Toxicology Science, 2004, 82(2): 515 ~ 524.

2 Harder V, Gilmour P S, Lenlner B, et al. Cardiovascular responses in unrestrained WKY rats to inhaled ultrafine carbon particles[J]. Inhalation Toxicology, 2005, 17(1): 29 ~ 42.

3 Donaldson K, Li X Y, MacNee W. Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury[J]. Journal of Aerosol Science, 1998, 29(5 ~ 6): 553 ~ 560.

4 Braun A, Shah N, Huggins F E, et al. A study of diesel PM with X-ray microspectroscopy [J]. Fuel, 2004, 83(7 ~ 8): 997 ~ 1 000.

5 Lee K O, Cole R, Sekar R, et al. Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29(1): 647 ~ 653.

6 Zhu Jinyu, Lee K O, Ahmet Yozgatligil, 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): 2 781 ~ 2 789.

7 Wal R L V, Tomasek A J, Pamphlet M I, et al. Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6(6): 555 ~ 568.

8 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)

9 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.

10 Chandler M F, Teng Y, Koylu U O. Diesel engine particulate emissions: a comparison of mobility and microscopy size measurements [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(2): 2 971 ~ 2 979.