

废气再循环对柴油机颗粒结构特征与氧化活性的影响

华琰¹, 王忠¹, 李瑞娜^{1,2,3}, 刘帅¹, 赵洋⁴, 梅德清¹, 吕辉¹

(1. 江苏大学汽车与交通工程学院, 江苏镇江, 212013; 2. 西华大学汽车测控与安全四川省重点实验室, 成都, 610000; 3. 西华大学四川省新能源汽车智能控制与仿真测试技术工程研究中心, 成都, 610000; 4. 常熟理工学院汽车工程学院, 江苏常熟, 215500)

摘要: 为探究废气再循环(EGR)对柴油机颗粒结构特征与氧化活性的影响规律,采集了不同废气质量分数的 F-T 柴油、生物柴油和柴油 3 种燃料的燃烧颗粒,运用粒径谱仪(EEPS)、透射电镜(TEM)、热重分析仪(TGA)等方法,探究了颗粒物的结构特征与氧化活性。结果显示,随着废气质量分数的增加,颗粒物平均粒径、分形维数 D_f 、基本粒子的层面间距 d 和微晶曲率 T_f 升高,微晶尺寸 L_a 、氧化特征温度和表观活化能 E_a 降低,颗粒物结构更加紧凑,团聚程度增加,碳层有序性减弱,颗粒稳定性变差,氧化活性增强,表明采用 EGR 技术可降低颗粒捕集器(DPF)的再生温度。废气质量分数相同时,柴油产生的颗粒物平均粒径最大,比 F-T 柴油升高了 3.3%~7.1%;燃用生物柴油的颗粒物基本粒子碳层排列更加无序,氧化反应活性较强;当颗粒基本粒子具有更宽的 d 、更短的 L_a 和更大的 T_f 时,颗粒氧化活性更强。

关键词: 柴油机;F-T 柴油;生物柴油;颗粒物;废气再循环

中图分类号: TK421 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202205003 **文章编号:** 0253-987X(2022)05-0021-10



OSID 码

Effect of Exhaust Gas Recirculation on Particle Structure Characteristics and Oxidation Activity of Diesel Engines

HUA Yan¹, WANG Zhong¹, LI Ruina^{1,2,3}, LIU Shuai¹, ZHAO Yang⁴, MEI Deqing¹, LÜ Hui¹

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

2. Vehicle Measurement, Control and Safety Key Laboratory of Sichuan Province, Xihua University, Chengdu 610000, China;

3. Provincial Engineering Research Center for New Energy Vehicle Intelligent Control and Simulation Test Technology of Sichuan, Xihua University, Chengdu 610000, China; 4. School of Automotive Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, China)

Abstract: To discuss the effect of exhaust gas recirculation (EGR) on particle structure characteristics and oxidation activity of diesel engines, the particles produced by the combustion of F-T diesel, biodiesel and common diesel under different exhaust gas mass fractions are collected, and such means as engine exhaust particle sizer (EEPS), transmission electron microscope (TEM) and thermogravimetric analysis (TGA) are used to study their structure characteristics and oxidation activity. The results show that with the increase of mass concentrations, the average particle size, fractal dimension (D_f), layer spacing (d) of basic

particles and microcrystalline curvature (T_f) increased, the microcrystalline size (L_a), oxidation characteristic temperature and apparent activation energy (E_a) decreased, and it saw more compact particle structure, increased agglomeration, weakened order of carbon layer, worse particle stability, and enhanced oxidation activity. This indicates that the regeneration temperature of diesel particulate filter (DPF) can be reduced by using EGR technology. Moreover, when the exhaust gas mass fraction was the same, the mean size of common diesel particles was the largest, which was 3.3%—7.1% higher than that of F-T diesel. The particles with biodiesel were more disordered and had strong oxidation activity. When the basic particles have wider d , shorter L_a and larger T_f , the oxidation activity of the particles was stronger.

Keywords: diesel engine; F-T diesel; biodiesel; particle; exhaust gas recirculation

柴油机热效率高、经济性好,在动力机械领域得到广泛应用^[1]。废气再循环(EGR)技术可以通过降低缸内温度,有效降低柴油机 NO_x 排放,该技术的应用对颗粒形成会产生较大的影响^[2]。燃料的不同改变了缸内的燃烧过程,也会影响颗粒成核,表面生长、凝并、团聚等形成过程,导致柴油机排气颗粒的结构特征和氧化特性发生变化,从而影响颗粒捕集器(DPF)的再生性能与捕集效率^[3]。有必要对柴油机采用废气再循环技术和不同替代燃料时颗粒物的结构特征和氧化活性开展进一步的研究。

F-T 柴油是煤炭通过费托合成法间接液化合成的碳氢燃料,十六烷值高,几乎不含硫和芳香烃^[4],使用时可有效降低柴油机颗粒物和 NO_x 排放^[5]。生物柴油是一种含氧的可再生燃料,可以促进燃烧反应,减少大部分的颗粒物排放^[6],它们均可在不改装柴油机的情况下直接使用,是较为理想的柴油机替代燃料。

针对使用 EGR 技术时柴油机颗粒物结构特征的变化规律,Labecki 等^[7]研究认为 EGR 技术的使用促进了颗粒的凝并,使得柴油机排气颗粒粒径增大。Sun 等^[8]分析得到随着废气质量分数的增大,降低了缸内混合气中的氧质量浓度和最高燃烧温度,不利于颗粒的氧化,颗粒数量和尺寸均增加。Teini 等^[9]提出柴油机废气中的 CO_2 促进了颗粒前驱体乙炔(C_2H_2)的生成与环化反应速率,有助于颗粒物的形成。围绕不同燃料对颗粒物结构特征与氧化活性的影响,Zhang 等^[10]研究表明,与柴油相比,F-T 柴油燃烧颗粒的尺寸更小,链状团聚体数量更多,碳层结构有序化程度更高。Man 等^[11]认为由于生物柴油中含氧,改善了燃烧,柴油机燃用生物柴油时的排气颗粒粒径比柴油小。Wang 等^[12]采用透射电镜(TEM)对柴油与 2,5-二甲基呋喃混合燃料燃烧颗粒的结构进行了分析,研究结果表明,随着 2,

5-二甲基呋喃掺混比的增加,颗粒的石墨化程度越低,微晶尺寸越小,微晶曲率越大,微观结构更加无序。Verma 等^[13]探讨了混合燃料含氧量对燃烧颗粒形貌和纳米结构的影响,结果表明,随着燃料含氧量的升高,燃烧颗粒的分形维数增加,颗粒团聚体的团聚程度降低。郭富男等^[14]研究认为,柴油中添加芳香烃会使得颗粒物氧化活性提高,且单环芳香烃比多环芳香烃的效果更显著。Wang 等^[15]研究认为,柴油中添加正戊醇后,柴油机排气颗粒物微晶的电子轨道分布更加无序,颗粒物纳米结构的石墨化程度降低。Qian 等^[16]对比得到,二甲基甲烷/柴油混合燃料燃烧颗粒的氧化活性随着二甲基甲烷比例的升高而升高,且粒径和层面间距较小、微晶尺寸较大的颗粒氧化活性更高。Wei 等^[17]分析得到,碳酸二甲酯的添加使得柴油机颗粒物基本粒子的微晶尺寸较短,层面间距和微晶曲率增大,颗粒的氧化反应活性升高。

燃烧环境和燃料性质对颗粒物的形成影响很大,目前,针对同时采用 EGR 技术和不同燃料时柴油机排气颗粒物的结构特征和氧化活性的变化规律研究较少。本文选择 F-T 柴油、生物柴油和柴油 3 种燃料,当柴油机在 3 000 r/min、75% 负荷工况运行时,分别采集了 0%、15% 和 30% 废气质量分数的各燃料的燃烧颗粒物,运用粒径谱仪(EEPS)、透射电镜对颗粒物的粒径、分形维数、纳米结构等结构特征参数进行分析,运用热重分析仪(TGA)对颗粒物的组分、氧化特征温度、活化能等氧化特性进行探讨。

1 试验方案与评价指标

1.1 试验方案

表 1 是试验燃料的主要参数,F-T 柴油由内蒙古伊泰集团有限公司提供,生物柴油由济南德诚化工有限公司提供,柴油是市售的国六 0# 柴油。

表 1 试验燃料的主要参数

Table 1 Main parameters of the test fuel

参数	F-T 柴油	生物柴油	柴油
十六烷值	75	53	51
密度/(kg·m ⁻³)	755	883	830
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	2.2	4.23	3.4
低热值/(MJ·kg ⁻¹)	47.4	39.4	42.7
硫的质量分数/%	≤0.000 5	≤0.007	≤0.01
多环芳香烃的体积分数/%	≤0.1	≤3	≤7
氧的摩尔分数/%	0	10.9	0
馏程 95% 馏出温度/℃	≤340	≤370	≤365

从表 1 可以看出,3 种燃料中 F-T 柴油的十六烷值和低热值最高,密度、运动黏度和馏程 95% 的馏出温度最低,硫的质量分数和多环芳香烃的体积分数最低;生物柴油的十六烷值与柴油相近,密度和运动黏度比柴油高,低热值、硫的质量分数和芳香烃的体积分数比柴油略低,氧的摩尔分数达 10.9%。试验采用了一台型号为 186FA 的直列式单缸四冲程柴油机,其主要技术参数如表 2 所示。

表 2 柴油机主要技术参数

Table 2 Main parameters of the diesel engine

参数	数值
缸径/mm	86
冲程/mm	72
压缩比	19:1
排量/L	0.418
标定功率/kW	6.3
标定转速/(r·min ⁻¹)	3 600
最大扭矩/(N·m)	20.1
最大扭矩转速/(r·min ⁻¹)	2 700

搭建了如图 1 所示的柴油机试验台架,试验台架主要包括 CWF-25D 电涡流式测功器、EBT-II 内燃机测控系统、DEWE-800-CA 燃烧分析仪、Kistler-6055C80 气缸压力传感器、光栅盘、角标仪、EE-PS-3090 排气颗粒物粒径谱仪、滤芯式颗粒采集装置、EGR 控制系统、FGA-4100 排气分析仪等。滤芯式颗粒采集装置主要由金属外壳和金属丝网滤芯组成,根据 Liu 等^[18]的建议,为保证采集的颗粒物足够多,每次采样时间约为 60 min,每次试验后还需清洗和干燥金属壳,并更换金属滤芯。EGR 控制系统包括 EGR 阀和 EGR 中冷器,分别用于调节废气质量分数和废气温度。

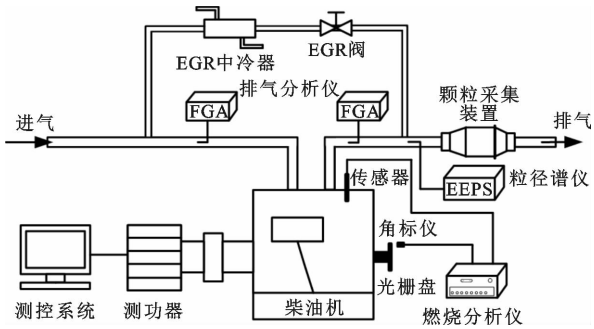


图 1 柴油机试验台架布置示意图

Fig. 1 Layout diagram of test bench

试验过程中废气由排气管引出,经调节阀进入进气管,采用排气分析仪测量进气和排气中 CO₂ 的体积分数,通过调节 EGR 阀的开度控制进气与排气中 CO₂ 的体积分数的比值,由于空气中 CO₂ 的体积分数几乎为 0,可以忽略不计。因此,稳态工况下废气质量分数的表达式为

$$\phi_{\text{EGR}} = (\varphi_{\text{CO}_2,\text{in}} / \varphi_{\text{CO}_2,\text{out}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\varphi_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 表示再循环废气进入进气管后的 CO₂ 的体积分数; $\varphi_{\text{CO}_2,\text{out}}$ 表示排气管中的 CO₂ 的体积分数。

在柴油机 3 000 r/min、75% 负荷工况下,探究了废气温度为 323 K,废气质量分数分别为 0%、15%、30% 时,F-T 柴油、生物柴油和柴油燃烧颗粒的结构特征及氧化活性。依据燃料特性与废气质量分数的不同,将各试验工况和对应工况采集的颗粒样品分别命名为 FT-EGR0%、FT-EGR15%、FT-EGR30%、B-EGR0%、B-EGR15%、B-EGR30%、D-EGR0%、D-EGR15%、D-EGR30%。

1.2 评价参数

柴油机排气颗粒具有复杂的不规则结构,为定量分析颗粒物的结构特征与氧化活性,可利用以下参数对颗粒物进行评价。

(1) 颗粒物结构特征评价参数。颗粒物的粒径分布可以反映颗粒物的聚集程度,平均粒径越大,说明聚积态颗粒物数量越多。分形维数 D_f 通常用于表征颗粒物的结构和几何形状, D_f 越小表明颗粒的分形形态更松散或链状结构更明显^[19-20]。根据 Brasil 等^[21]提出的计算方法分析得到颗粒物的 D_f ,对于包含 N 个基本粒子的颗粒团聚体, D_f 的计算公式为

$$N = k_f (R_g / \bar{d}_p)^{D_f} \quad (2)$$

式中: k_f 为颗粒团聚体的结构系数; R_g 为颗粒团聚体的回转半径; $\bar{d}_p$ 为基本粒子的平均半径。 D_f 可以从 $\ln(N)$ 与 $\ln(R_g / \bar{d}_p)$ 线性曲线的斜率得到。回

转半径 R_g 与颗粒物的最大投影长度 L 的关系如下式所示

$$L/(2R_g) = 1.50 \pm 0.05 \tag{3}$$

颗粒团聚体所包含的基本粒子数 N 可通过如下计算公式进行估算

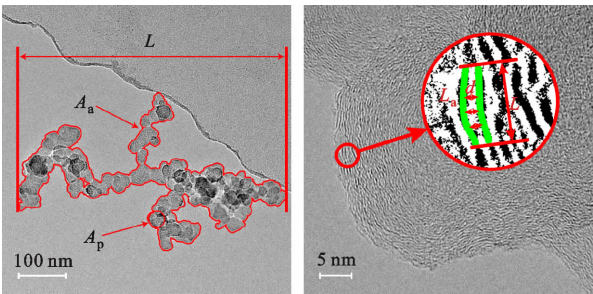
$$N_p = k_a(A_a/A_p)^{a_a} \tag{4}$$

式中: A_a 为颗粒物的投影面积; A_p 为基本粒子的平均面积。颗粒物团聚体的相关特征参数如图 2(a) 所示。

颗粒物基本粒子内部主要由长度和卷曲程度不同的微晶组成^[22],图 2(b)为颗粒物基本粒子的微观结构参数,其中, L 为微晶碳层两端像素点间的直线距离,层面间距 d 、微晶尺寸 L_a 和微晶曲率 T_f 则反映了基本粒子相邻碳层平面之间的距离、碳层平面的范围以及微晶的弯曲程度,这 3 个参数可用来表征颗粒物的纳米结构^[23]。 T_f 的计算公式为

$$T_f = L_a/L \tag{5}$$

采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 的场发射透射电子显微镜,拍摄颗粒群和基本碳粒子的形貌特征。运用图像处理软件 Digital Micrograph,提取 TEM 和 HRTEM 图片中的信息,得到基本粒子的纳米结构评价参数。



(a)团聚体特征参数 (b)微观结构参数
图 2 颗粒物的结构特征参数

Fig. 2 Structural characteristic parameters of particulate matter

(2)颗粒物氧化活性评价参数。颗粒物在升温过程中的失重可分为两个阶段,分别为水分(H_2O)、可溶性有机物(SOF)的挥发和碳烟(Soot)的氧化^[24]。选择 Soot 的起始燃烧温度 T_{soot} 、颗粒样品转化率最大时对应的温度 T_{max} 和颗粒失重质量达 95% 对应的温度 T_{end} ,颗粒物的这 3 个氧化特征温度作为评价颗粒物氧化反应活性的参数。颗粒物表面活化能 E_a 也是表征颗粒物氧化活性的重要参数^[25], E_a 越大表明颗粒物越难发生化学反应。

采用瑞士 METTLER 公司生产的 TGA/DSC1

的热重分析仪,测量颗粒物的失重(TG)及失重速率(DTG)曲线。试验过程中保持液体初始样品质量为 20 mg,设置升温区间 40~400 ℃,保持初始样品质量为 2 mg,设置升温区间 40~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min,保护气 N_2 和反应气 O_2 体积流量均为 50 mL/min。根据测得的 TG-DTG 曲线,分析得到颗粒物组分及氧化特征温度,根据 Arrhenius 定理^[26],采用积分法得到燃料与颗粒物的 E_a 。

2 结果与讨论

2.1 燃料活化能及燃烧特性参数

3 种燃料的活化能如表 3 所示,可以看出,柴油的 E_a 最高,F-T 柴油则最低,与柴油相比,F-T 柴油和生物柴油的活化能降低了 23.4% 和 3.4%。这是因为 F-T 柴油主要由直链烷烃组成,十六烷值较高,燃料的着火性能好。与 F-T 柴油相比,生物柴油和柴油的十六烷值分别降低了 29.3% 和 32%,燃料中的碳链结构不容易断裂,燃料氧化难度增加,活化能较高。与柴油相比,由于生物柴油含氧,氧化过程中产生的 O、OH 自由基数量较多,促进了燃料的氧化燃烧,燃料氧化过程所需的能量减少。

表 3 3 种燃料的活化能

Table 3 Activation energy (E_a) of three fuels

燃料	活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
F-T 柴油	32.5
生物柴油	38.8
柴油	40.1

表 4 为各试验工况下燃料燃烧的最大爆发压力、滞燃期及最高燃烧温度等燃烧特性参数。可以看出,当柴油机在 3 000 r/min、75% 负荷工况运行时,由于 EGR 具有热效应与稀释效应,随着废气质量分数的升高,缸内最大爆发压力和最高燃烧温度逐渐减小,滞燃期逐渐延长,与 0% 的废气质量分数相比,柴油机废气质量分数为 30% 时的最大爆发压力和最高燃烧温度的降幅分别为 6.6%~9.5% 和 10.8%~11.9%,滞燃期的增幅为 15.4%~19.2%。3 种试验燃料中,F-T 柴油的最大爆发压力和最高燃烧温度最低,滞燃期最短,这是因为与其他两种燃料相比,F-T 柴油的活化能低,十六烷值高,着火性能好,在滞燃期参与预混燃烧的油量较少,预混燃烧放热率较低。在较大负荷时,由于生物柴油黏度较高,蒸发性能差,燃烧速率降低,使得最大爆发压力与最高燃烧温度低于柴油。

表 4 各试验工况下燃料燃烧的最大爆发压力、滞燃期及最高燃烧温度

Table 4 The maximum explosion pressure,combustion delay period and the maximum combustion temperature

工况	最大爆发压力/ MPa	滞燃期/ (°)	最高燃烧温度/ K
FT-EGR0%	8.14	6.5	2 267
FT-EGR15%	7.82	6.9	2 089
FT-EGR30%	7.37	7.5	2 022
B-EGR0%	8.47	7.1	2 319
B-EGR15%	8.17	7.7	2 137
B-EGR30%	7.91	8.3	2 042
D-EGR0%	8.76	7.8	2 537
D-EGR15%	8.34	8.2	2 378
D-EGR30%	8.02	9.3	2 236

2.2 废气再循环对颗粒物粒径分布和分形维数的影响

图 3 是不同废气质量分数时各颗粒物的粒径分布,可以看出,大部分颗粒直径分布于 50~150 nm 之间,其中直径为 50~100 nm 的颗粒数百分比最大。燃用同种燃料时,随着废气质量分数的增加,颗粒的粒径分布逐渐向大粒径方向移动,5~50 nm 的核态颗粒和 100 nm 以下的超细微颗粒占比逐渐减少,50~250 nm 的聚积态颗粒占比增多。与 D-EGR0%相比,D-EGR15%和 D-EGR30%的聚积态颗粒分别增加 5.4%和 9.4%。这是因为废气的通入降低了缸内最高燃烧温度,抑制了颗粒前驱体多环芳香烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 的氧化,促进了颗粒物的形成,细微颗粒凝

并为聚积态颗粒的几率增加。废气质量分数相同时,燃用 F-T 柴油的核态颗粒和超细微颗粒最多,FT-EGR15%中超细微颗粒占总颗粒数的 79.8%,比 D-EGR15%多 9.5%,比 B-EGR15%多 6.9%。由于 DPF 对核态颗粒的捕集效果最好^[27],3 种燃料中柴油机使用 F-T 柴油时,DPF 具有更高的颗粒捕集效率。

表 5 是不同废气质量分数时各燃料燃烧颗粒物的平均粒径,可以看出,颗粒的平均粒径范围是 75~90 nm。燃用同种燃料时,随着废气质量分数的升高,颗粒平均粒径升高。与 B-EGR0%相比,B-EGR15%和 B-EGR30%的平均粒径分别升高了 7.6%和 14.0%。

表 5 不同废气质量分数时各颗粒物的平均粒径

Table 5 Mean size of particles at different exhaust gas mass fractions

工况	平均粒径/nm
FT-EGR0%	75.5
FT-EGR15%	81.4
FT-EGR30%	89.6
B-EGR0%	79.6
B-EGR15%	85.5
B-EGR30%	90.5
D-EGR0%	80.4
D-EGR15%	87.2
D-EGR30%	92.6

废气质量分数相同时,F-T 柴油的燃烧颗粒平均粒径最小,其次是生物柴油,柴油燃烧颗粒最大。这是由于柴油中含有硫和芳香烃,有利于碳核和硫酸盐的形成,促使积聚态颗粒物的形成;生物柴油含氧,可改善燃烧室中局部空燃较低的状况,促进燃烧化学反应,抑制颗粒物的团聚与凝并,使得平均粒径降低。

图 4 是不同废气质量分数时各颗粒物的分形维数 D_f 。从表 5 中可以看出,所有样品的分形维数介于 1.7~2.2 之间,燃烧同种燃料时,随着废气质量分数的增大, D_f 逐渐升高。FT-EGR30%的 D_f 分别比 FT-EGR0%和 FT-EGR15%高 8.8%和 1.8%。这是因为废气通入后,缸内高温缺氧区域增多,导致碳核数量增加,提高了颗粒物碰撞凝并的概率,而且废气中含有大量碳氢化合物,吸附在颗粒表面后促进了颗粒之间的凝并团聚,有助于颗粒的成长。当废气质量分数相同时,FT 柴油燃烧颗粒的 D_f 最小,其次是柴油,生物柴油的 D_f 最大,B-

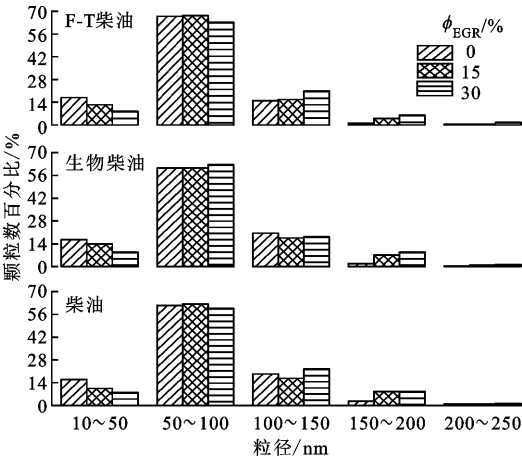


图 3 不同废气质量分数时各颗粒物的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of particles at different exhaust gas mass fractions

EGR15%的 D_f 为2.002,分别比FT-EGR15%和D-EGR15%高6.8%和5.1%。这是因为生物柴油含氧,促进了燃烧反应的进行,颗粒表面易于氧化,初级颗粒的尺寸较小,使得颗粒物的比表面积增加,颗粒间的附着力增强,颗粒结构更加紧凑^[28]。与柴油相比,F-T柴油活化能低,蒸发过程快,混合气过浓区域和燃料碰壁可能性较小,燃烧产生的可溶性有机物少,减弱了颗粒的黏附能力,颗粒间的团聚程度较轻,分形结构更加松散。

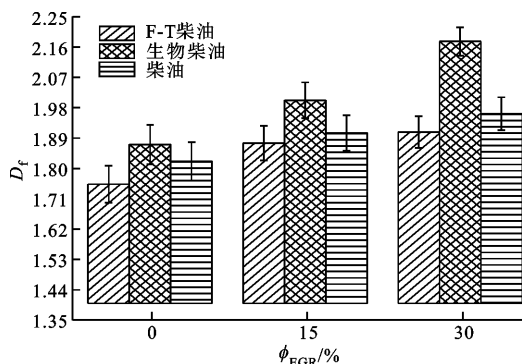


图4 不同废气质量分数时各颗粒物的分形维数

Fig. 4 Fractal dimension (D_f) of particles at different exhaust gas mass fractions

2.3 废气再循环对颗粒物纳米结构的影响

(1)层面间距 d 。图5是不同废气质量分数时各颗粒物基本粒子的平均层面间距 d ,当燃用同种燃料时,随着废气质量分数的增加,颗粒基本粒子的 d 分布范围更广,且逐渐向增大方向移动。D-EGR30%平均 d 分别比D-EGR0%和D-EGR15%增加了2.5%和1.3%。说明废气质量分数的升高使得基本粒子的稳定性变差。燃料性质对颗粒基本粒子的 d 也有一定影响,当废气质量分数相同时,生物柴油燃烧颗粒基本碳粒子的平均层面间距最大,其次是柴油,F-T柴油最小。在废气质量分数为15%时,生物柴油燃烧颗粒基本粒子的平均层面间距为0.358 nm,分别比柴油和F-T柴油升高了3.5%和5.3%。这是因为F-T柴油几乎不含芳香烃,燃烧时生成颗粒前驱体的概率比其他两种燃料小,颗粒物基本粒子的 d 最小;生物柴油含氧,改善了缸内的燃烧过程,吸附在碳层表面的有机物容易被氧化,基本粒子的 d 最大。

(2)微晶尺寸 L_a 。图6是不同废气质量分数时各颗粒物基本碳粒子的平均微晶尺寸 L_a ,当燃料相同时,颗粒基本粒子的平均 L_a 随废气质量分数的增加逐渐减小,B-EGR30%的平均 L_a 分别比B-

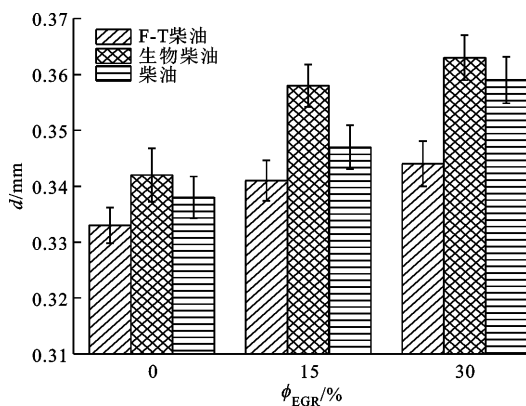


图5 不同废气质量分数时各颗粒物基本粒子的平均层面间距

Fig. 5 Fringe separation distance (d) of primary particles at different exhaust gas mass fractions

EGR0%和B-EGR15%减小了12.4%和3.4%。这是由于废气的通入降低了缸内温度,抑制了颗粒前驱体的石墨化过程,降低了颗粒的有序性。在3种试验条件下F-T柴油燃烧颗粒基本粒子的平均 L_a 最长,其次是柴油,生物柴油最短。较长的 L_a 对应较大的碳层表面,由于碳层基面上的碳原子比边缘位置的碳原子的氧化反应性小得多,当含有低反应性的碳原子数较多时,颗粒物较为稳定。因此与生物柴油和柴油相比,F-T柴油燃烧颗粒的石墨化程度较高。

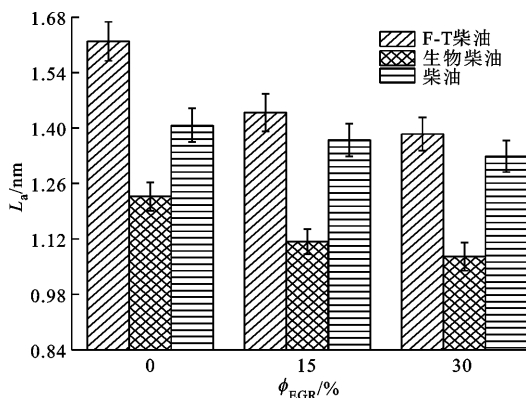


图6 不同废气质量分数时各颗粒物基本粒子的平均微晶尺寸

Fig. 6 Fringe length (L_a) of primary particles at different exhaust gas mass fractions

(3)微晶曲率 T_f 。图7是不同废气质量分数时各颗粒物基本碳粒子的平均微晶曲率 T_f ,当燃料相同时,随着废气质量分数的增加,颗粒基本粒子的平均 T_f 上升,FT-EGR30%的平均 T_f 分别比FT-EGR0%和FT-EGR15%增加了7.4%和5.6%。

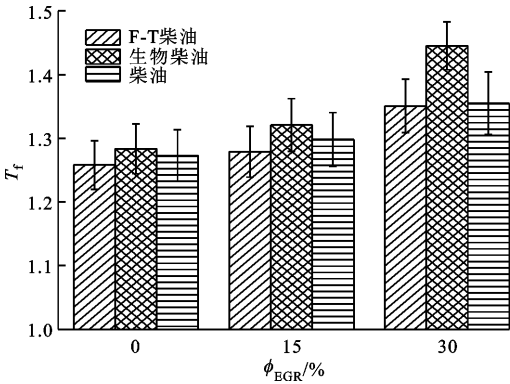


图 7 不同废气质量分数时各颗粒物基本粒子的平均微晶比率

Fig. 7 Tortuosity (T_f) of primary particles at different exhaust gas mass fractions

相对于柴油燃烧生成的颗粒,生物柴油燃烧的颗粒中大曲率微晶较多,表明颗粒物的有序化程度最低,稳定性最差。这是因为生物柴油的运动黏度较高,雾化性能较差,使得初级颗粒表面吸附大量有机物,在高温区域部分有机物被氧化,使得碳粒子边缘留下缺陷,C—C 键能减弱。F-T 柴油燃烧颗粒的 T_f 最小,这是因为 F-T 柴油主要由正构烷烃组成,几乎不含硫和芳香烃,而柴油组分中含有较多的芳香烃及多种不同热稳定性的成分,降低了基本粒子的有序度。

2.4 废气再循环对颗粒物氧化活性的影响

图 8 是各颗粒物的 TG-DTG 曲线,EGR 条件下各颗粒的 TG-DTG 曲线变化规律基本相似,颗粒物质量均随着温度的升高呈阶梯式降低,并且具有两个质量损失速率峰。从 TG 曲线可以看出,随着废气质量分数的增加,曲线逐渐向左和向下偏移,说明颗粒的氧化温度逐渐降低,且在低温反应阶段的质量变化量逐渐增加,在高温反应阶段的质量变化量逐渐减少。这是因为废气的通入降低了颗粒的分形维数,颗粒结构更加松散,SOF 吸附在颗粒表面的可能性增大,EGR 产生的热效应和稀释效应扩大了燃烧室内的低温区域,降低了可燃混合气中氧的体积分数,颗粒表面的 SOF 不易氧化。各 DTG 曲线反映,废气的通入使得颗粒在低温和高温阶段的质量变化率绝对值逐渐减小,质量损失速率峰值逐渐向低温方向移动。

不同废气质量分数时各颗粒物的组分含量如图 9 所示,SOF 和 Soot 是颗粒的主要组分,相同工况时,颗粒中 SOF 的质量分数随着废气质量分数的升高而升高,Soot 的质量分数随着废气质量分数的升

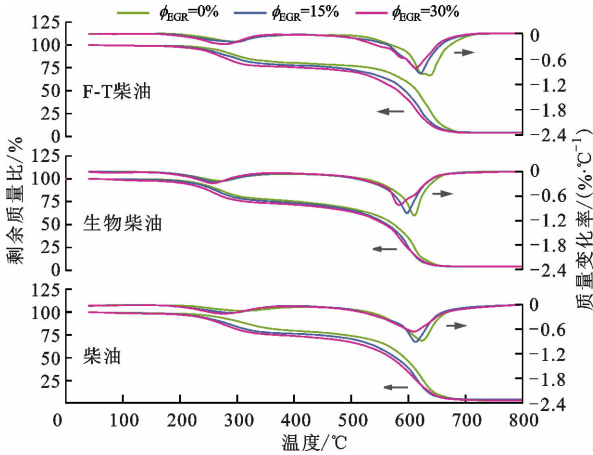


图 8 不同废气质量分数时各颗粒物的 TG-DTG 曲线

Fig. 8 TG-DTG curves of particles at different exhaust gas mass fractions

高而降低,这是由于废气的通入减缓了燃料的燃烧速率,降低了最高燃烧温度,抑制了 SOF 的氧化。3 种燃料中,生物柴油燃烧颗粒的 SOF 组分质量分数最高,B-EGR15% 的 SOF 质量分数达 30.6%,分别比 FT-EGR15% 和 D-EGR15% 高 12.1% 和 6.6%。这是由于生物柴油的运动黏度较高,燃料的雾化与扩散效果差,黏附了未燃生物柴油的颗粒更易吸附碳氢化合物等燃烧中间产物,使得排气颗粒的 SOF 质量分数增大。

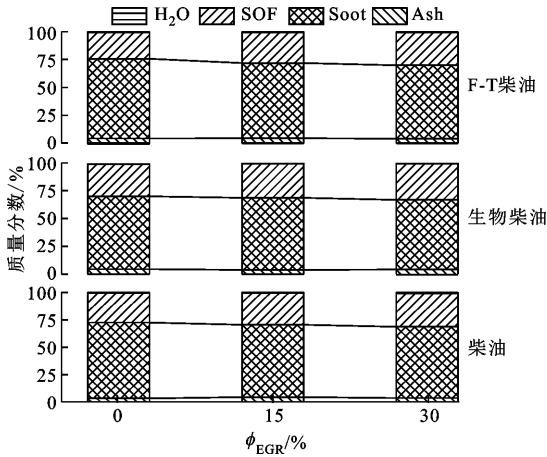


图 9 不同废气质量分数时各颗粒物的组分含量

Fig. 9 Component content of particles at different exhaust gas mass fractions

图 10 为不同废气质量分数时各颗粒物的氧化特征温度,各燃料的 T_{soot} 、 T_{max} 和 T_{end} 变化范围分别为 479 °C ~ 525 °C、583 °C ~ 635 °C 和 648 °C ~ 682 °C。相同工况时,各颗粒物的 3 种特征温度均随着废气质量分数的升高而降低,说明采用 EGR 技术

可有效降低DPF的再生温度。3种燃料中F-T柴油的特征温度最高,生物柴油的特征温度最低,FT-EGR15%的 T_{end} 为675℃,分别比B-EGR15%和D-EGR15%高25℃和10℃,与另外两种燃料相比,柴油机使用生物柴油可以缩短DPF的再生时间,提高再生效率。

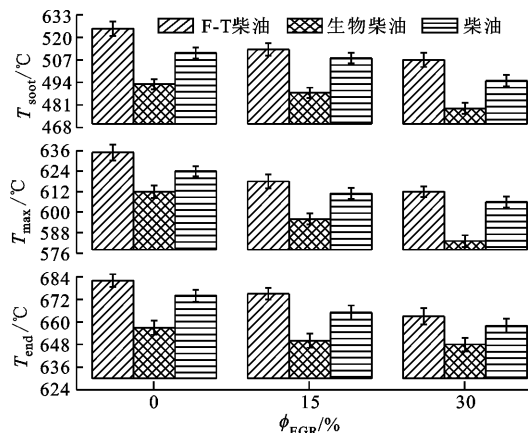


图10 不同废气质量分数时各颗粒物的氧化特征温度
Fig. 10 Oxidation reactivity temperatures of particles at different exhaust gas mass fractions

图11为不同废气质量分数时各颗粒物的表现活化能 E_a ,颗粒样品的 E_a 在98.9~198.3 kJ·mol⁻¹范围内。燃用同种燃料时, E_a 随着废气质量分数的增大而降低,FT-EGR30%的活化能分别比FT-EGR0%、FT-EGR15%降低36.7%和24.9%。相同工况时,3种燃料中F-T柴油的 E_a 最高,达167.2 kJ·mol⁻¹,其次是柴油,生物柴油最低。

通过对颗粒物的纳米结构和氧化活性进行分析,当颗粒基本粒子的 d 较宽, L_a 较短, T_f 较大时,颗粒物的氧化反应活性更高。这是因为当颗粒物基本粒子的 d 较大时,氧原子更容易进入碳层参与反

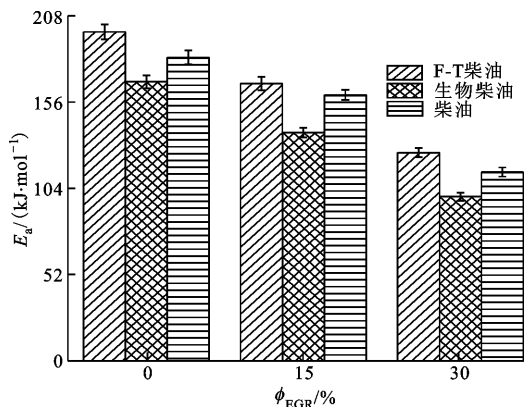


图11 不同废气质量分数时各颗粒物的表现活化能
Fig. 11 Activation energy (E_a) of particles at different exhaust gas mass fractions

应^[29]。 L_a 较短时,基本粒子的无序化程度较高,且颗粒物碳层表面高反应性的碳原子占比增加,颗粒物更容易发生氧化反应。基本粒子的 T_f 较大意味着碳层中的奇数元环较多, sp^2/sp^3 杂化比增加,电子共振稳定性差^[30],颗粒物的石墨化程度较低,氧化反应性增强。

3 结论

通过采集不同废气质量分数时的柴油机排气颗粒,探究了废气再循环对颗粒物结构特征与氧化活性的影响,主要得到以下结论。

(1)燃用相同燃料时,在0%~30%的废气质量分数范围内,颗粒平均粒径随着废气质量分数的升高而增大;废气质量分数相同时,3种试验燃料中柴油燃烧颗粒物的平均粒径最大,F-T柴油燃烧颗粒的平均粒径最小。

(2)废气的通入降低了缸内的燃烧温度,颗粒表面的碳原子容易与废气中的 CO_2 发生反应,随着废气质量分数的增加,颗粒物的 D_f 逐渐升高。当废气质量分数相同时,由于生物柴油改善了燃烧,燃烧产生的颗粒物 D_f 最大,B-EGR15%的 D_f 为2.002,分形结构最紧凑。

(3)随着废气质量分数的升高,颗粒物的 d 和 T_f 增大, L_a 减小,石墨化程度降低。同一废气氛围下,3种燃料中生物柴油的 d 和 T_f 最大,颗粒物的纳米结构无序化程度最高,有助于DPF再生效率的提升;F-T柴油燃烧颗粒基本粒子的 L_a 最大,颗粒物的石墨化程度最高。

(4)采用EGR后,颗粒物中的SOF的质量分数升高,Soot的质量分数减少,特征温度降低, E_a 降低。3种燃料中生物柴油燃烧颗粒中SOF组分的质量分数较高,特征温度较低,氧化活性最强。当颗粒基本粒子具有更宽的 d 、更短的 L_a 和更大的 T_f 时,颗粒氧化活性更强。

参考文献:

- [1] 朱瑞军,王锡斌,冉帆,等. EGR和冷EGR对柴油机燃烧和排放的影响[J]. 西安交通大学学报, 2009, 43(9): 23-26, 55.
ZHU Ruijun, WANG Xibin, RAN Fan, et al. Effects of EGR and cooled EGR on combustion and emission of a diesel engine [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(9): 23-26, 55.
- [2] 杜家益,张翰亮,张登攀,等. EGR对生物柴油颗粒物氧化活性及微观结构的影响[J]. 内燃机学报,

- 2021, 39(2): 138-146.
- DU Jiayi, ZHANG Hanliang, ZHANG Dengpan, et al. Influence of EGR and diesel-biodiesel blend on oxidation reactivity and nanostructure of particulate matter in diesel engine [J]. Transactions of CSICE, 2021, 39(2): 138-146.
- [3] 刘理凡, 王忠, 刘帅, 等. 柴油机排气颗粒吸附与结构特征试验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(3): 134-142.
- LIU Lifan, WANG Zhong, LIU Shuai, et al. Experimental study on adsorption and structural feature of diesel engine exhaust particles [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(3): 134-142.
- [4] 叶丽华, 孙程炜, 郑庆明, 等. 正戊醇/F-T 柴油混合燃料颗粒官能团与碳原子研究 [J]. 内燃机学报, 2018, 36(6): 524-530.
- YE Lihua, SUN Chengwei, ZHENG Qingming, et al. Study on functional group and carbon atom of particles with n-pentanol/Fischer-Tropsch diesel blended fuel [J]. Transactions of CSICE, 2018, 36(6): 524-530.
- [5] 王忠, 杨家骝, 李瑞娜, 等. EGR 组分对煤液化柴油颗粒排放的影响 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4050-4055.
- WANG Zhong, YANG Jiahui, LI Ruina, et al. Effects of EGR components on particle of coal liquefied diesel [J]. China Environmental Science, 2018, 38(11): 4050-4055.
- [6] 杜家益, 杨启航, 张登攀, 等. 碘值对生物柴油燃烧颗粒物粒径分布和碳质组分的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(5): 18-24.
- DU Jiayi, YANG Qihang, ZHANG Dengpan, et al. Effect of iodine value on the particle size distribution and carbon component of three biodiesels [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(5): 18-24.
- [7] LABECKI L, LINDNER A, WINKLMARY W, et al. Effects of injection parameters and EGR on exhaust soot particle number-size distribution for diesel and RME fuels in HSDI engines [J]. Fuel, 2013, 112: 224-235.
- [8] SUN Chunhua, LIU Yu, QIAO Xinqi, et al. Experimental study of effects of exhaust gas recirculation on combustion, performance, and emissions of DME-biodiesel fueled engine [J]. Energy, 2020, 197: 117233.
- [9] TEINI P D, KARWAT D M A, ATREYA A. The effect of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ on the formation of soot particles in the homogeneous environment of a rapid compression facility [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(3): 1090-1099.
- [10] ZHANG Wei, SONG Chonglin, LYU Gang, et al. Petroleum and Fischer-Tropsch diesel soot: a comparison of morphology, nanostructure and oxidation reactivity [J]. Fuel, 2021, 283: 118919.
- [11] MAN X J, CHEUNG C S, NING Z, et al. Effect of waste cooking oil biodiesel on the properties of particulate from a DI diesel engine [J]. Aerosol Science and Technology, 2015, 49(4): 199-209.
- [12] WANG Xiaochen, WANG Ying, BAI Yuanqi, et al. Effects of 2, 5-dimethylfuran addition on morphology, nanostructure and oxidation reactivity of diesel exhaust particles [J]. Fuel, 2019, 253: 731-740.
- [13] VERMA P, PICKERING E, JAFARI M, et al. Influence of fuel-oxygen content on morphology and nanostructure of soot particles [J]. Combustion and Flame, 2019, 205: 206-219.
- [14] 郭富男, 汪映, 王小琛, 等. 不同结构芳香烃对柴油燃烧颗粒物理化特性的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(11): 19-25.
- GUO Funan, WANG Ying, WANG Xiaochen, et al. Effects of aromatics with different structures on the physicochemical properties of diesel burning particulate matter [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(11): 19-25.
- [15] WANG Xiaochen, WANG Ying, BAI Yuanqi. Oxidation behaviors and nanostructure of particulate matter produced from a diesel engine fueled with n-pentanol and 2-ethylhexyl nitrate additives [J]. Fuel, 2021, 288: 119844.
- [16] QIAN Weiwei, HUANG Haozhong, PAN Mingzhang, et al. Analysis of morphology, nanostructure, and oxidation reaction of soot particulates from CI engines with dimethoxymethane-diesel blends under different loads and speeds [J]. Fuel, 2020, 278: 118263.
- [17] WEI Jiangjun, LU Wenjian, PAN Mingzhang, et al. Physical properties of exhaust soot from dimethyl carbonate-diesel blends: characterizations and impact on soot oxidation behavior [J]. Fuel, 2020, 279: 118441.
- [18] LIU Junheng, WU Pengcheng, SUN Ping, et al. Effects of iron-based fuel borne catalyst addition on combustion, in-cylinder soot distribution and exhaust emission characteristics in a common-rail diesel engine [J]. Fuel, 2021, 290: 120096.
- [19] NEER A, KOYLU U O. 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.
- [20] ZHANG Renlin, ZHANG Yilong, KOOK S. Morphological variations of in-flame and exhaust soot particles associated with jet-to-jet variations and jet-jet interactions in a light-duty diesel engine [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 176: 377-390.
- [21] BRASIL A M, FARIAS T L, CARVALHO M G. A recipe for image characterization of fractal-like aggregates [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1999, 30(10): 1379-1389.
- [22] VANDER WAL R L. Soot nanostructure: definition, quantification and implications [C] // *Proceedings of the SAE 2005 World Congress & Exhibition*. Warrendale, PA, USA: SAE International, 2005: 2005-01-0964.
- [23] VANDER WAL R L, 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.
- [24] 梅德清, 赵翔, 王书龙, 等. 柴油机排放颗粒物的热重特性分析 [J]. *农业工程学报*, 2013, 29(16): 50-56.
- MEI Deqing, ZHAO Xiang, WANG Shulong, et al. Thermogravimetric characteristics analysis of particulate matter of emission of divided diesel [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(16): 50-56.
- [25] JARAMILLO I C, GADDAM C K, VANDER WAL R L, et al. Soot oxidation kinetics under pressurized conditions [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(11): 2951-2965.
- [26] AGUDELO J R, ÁLVAREZ A, ARMAS O. Impact of crude vegetable oils on the oxidation reactivity and nanostructure of diesel particulate matter [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(11): 2904-2915.
- [27] 孙万臣, 刘高, 郭亮, 等. 微粒捕集器对高压共轨柴油机超细微粒捕集特性 [J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2016, 46(1): 133-139.
- SUN Wanchen, LIU Gao, GUO Liang, et al. Efficiency of DPF on ultrafine particles in a common-rail diesel engine [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2016, 46(1): 133-139.
- [28] 丁焰, 葛蕴珊, 王军方, 等. 生物柴油发动机 PM 排放的理化特性研究 [J]. *内燃机工程*, 2010, 31(3): 39-43.
- DING Yan, GE Yunshan, WANG Junfang, et al. Physical & chemical characteristics of PM emitted from bio-diesel engines [J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2010, 31(3): 39-43.
- [29] VANDER WAL R L, MUELLER C J. Initial investigation of effects of fuel oxygenation on nanostructure of soot from a direct-injection diesel engine [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2364-2369.
- [30] LI Zheng, SONG Chonglin, SONG Jinou, et al. Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(8): 1624-1630.

(编辑 武红江 亢列梅)