

DOI: 10.7652/xjtuxb201712016

PODE 掺混比对高压共轨柴油机 颗粒物物理特性的影响

刘军恒, 孙平, 刘源, 嵇乾, 姚肖华, 杨晨
(江苏大学汽车与交通工程学院, 212013, 江苏镇江)

摘要: 针对增压中冷高压共轨柴油机燃用不同聚甲氧基二甲醚(PODE)掺混比(10%、20%和30%,体积分数)的 PODE/柴油混合燃料的颗粒物排放进行了实验研究。分析了 PODE 掺混比对柴油机 NO_x 和烟度排放以及颗粒粒径分布的影响规律,并采用热重分析法与热解动力学方法研究了颗粒物氧化特性与热解反应活化能。实验结果表明:在柴油中掺混 PODE 能够降低烟度排放,且下降幅度随着 PODE 掺混比增加更明显,但在中高负荷时 NO_x 排放略有增加;随着 PODE 掺混比增加,颗粒总数量浓度下降,粒径分布曲线向小粒径方向移动,核态颗粒所占比例增加,积聚态颗粒所占比例降低,颗粒的数量浓度峰值、表面积浓度峰值和体积浓度峰值均减小;在柴油中掺混 PODE 燃烧颗粒中可溶性有机物(SOF)组分含量增加,碳烟颗粒质量损失率峰值增加,质量损失率峰值所对应温度降低,颗粒热解反应活化能有所减小,颗粒更易被氧化。

关键词: 共轨柴油机;聚甲氧基二甲醚;颗粒物;粒径;热重分析

中图分类号: TK421 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)12-0104-08

Effects of PODE Blending Ratio on the Physical Characteristics of Particulate Matters for High-Pressure Common-Rail Diesel Engines

LIU Junheng, SUN Ping, LIU Yuan, JI Qian, YAO Xiaohua, YANG Chen
(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: Particulate matter emissions of polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE)/diesel mixture with different PODE blending ratios (10%, 20% and 30%) are conducted on a turbocharged intercooled high-pressure common-rail diesel engine. Effects of PODE blending ratio on the diesel NO_x, smoke and particle size distribution are analyzed. The oxidation features and activation energy of pyrolysis of particles are studied by using the thermogravimetric analysis method and the pyrolysis kinetics method. Results show that the addition of PODE in diesel fuel reduces smoke emission and the decrement becomes more pronounced with the increase of PODE blending ratio. However, the NO_x emissions increase slightly at medium and high loads. When PODE blending ratio increases, the total particle concentration decreases, the distribution curve of particle sizes shifts to the smaller particle size, the proportion of nucleation-mode particles increases and the proportion of accumulation-mode particles decreases. In addition, the peak values of particle number concentration, surface area concentration and volume concentration

收稿日期: 2017-06-28。 作者简介: 刘军恒(1986—),男,博士,讲师。 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20160538);江苏省高校自然科学研究面上资助项目(16KJB470003);江苏大学高级人才科研启动基金资助项目(15JDG163);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

网络出版时间: 2017-09-22 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170922.1743.006.html>

decrease. With the addition of PODE in diesel fuel, the content of soluble organic fraction (SOF) in particulate matters increases, the peak value of the mass loss rate of soot particles increases and its peak temperature decreases. Meantime, the activation energy of pyrolysis reaction of particles reduces, which indicates that the particles are more easily oxidized.

Keywords: common-rail diesel engine; polyoxymethylene dimethyl ethers; particulate matter; particle size; thermogravimetric analysis

颗粒是柴油机的主要排放物之一,近年来随着柴油机新型燃烧方式及其后处理技术的发展,颗粒总质量排放大幅度降低,与此同时排气颗粒的数量浓度以及粒径分布受到了广泛的关注。柴油机排气颗粒按粒径(D_p)分布划分为核态($5\text{ nm}<D_p<50\text{ nm}$)、积聚态($50\text{ nm}\leq D_p<1\text{ 000 nm}$)和粗粒态($D_p\geq 1\text{ 000 nm}$)^[1]。核态颗粒是在缸内燃烧过程中,柴油中的部分硫转化为硫酸蒸气,与固态碳颗粒结合成的微粒核心吸附挥发性有机物而形成;积聚态颗粒是由核态颗粒进一步集聚成团,并凝结部分硫酸和 HC 等半挥发性物质组成^[2]。颗粒粒径越小,在大气中悬浮时间越长,对人体呼吸系统造成危害的可能性也就越大。

含氧燃料在柴油机燃烧过程中能够起到自供氧作用,可以有效地降低柴油机的有害排放物,对碳烟和颗粒物的降低效果尤其显著^[3-5]。聚甲氧基二甲醚(PODE_{*n*})的分子式为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ (其中 *n* 为聚合度)它具有含氧量高、十六烷值高、不含 C—C 键、常温下是液态、易与柴油互溶等特点,是一种具有前景的降低柴油机颗粒物排放的新型燃料^[6-7]。PODE 可以从煤炭或者生物质制取,国内外均对 PODE 合成工艺及理化性质进行了研究,我国已形成了批量生产的能力,2014 年由山东玉皇化工公司与清华大学联合研发建设的万吨级 PODE 工业化装置通过了中国石油和化学工业联合会的认证,现已能够稳定连续地生产优质 PODE 产品^[8]。研究人员已对 PODE 在柴油机上的应用做了初步的研究,例如:意大利的 Pellegrini 等在一台在用的欧Ⅲ轻型柴油机上燃用柴油掺混 7.5% 的 PODE 燃料,与纯柴油相比,其烟度和颗粒排放分别降低了 32% 和 13%,多环芳烃(PAH)排放和粒径小于 30 nm 的颗粒数量均有所增加^[9];天津大学 Liu 等的研究表明,柴油/PODE 混合燃料能够显著地改善柴油机 NO_x 和碳烟排放的折中关系,在世界统一稳态测试(WHSC)循环下柴油掺混 25% 的 PODE 可以使得碳烟排放满足欧Ⅵ限值,而 NO_x 排放仅为 2.7 g/(kW·h)^[6];上海交通大学张武高等研究了 PODE

对柴油机超细颗粒排放特性的影响,结果表明 PODE/柴油混合燃料的颗粒排放出现了双峰分布,随着 PODE 比例增加,小粒径峰值增加,大粒径峰值下降,颗粒物粒径有效地减小^[10]。由此可见,PODE 可与柴油任意比例相互掺混,并且在不改变现有柴油机结构的情况下直接应用就能降低碳烟和颗粒排放,为了满足日益严格的柴油机排放法规,从燃料角度进一步研究柴油机颗粒粒径分布以及氧化特性,可为建立相应的颗粒排放控制策略提供参考。

本文在一台增压中冷高压共轨柴油机台架上,利用排放仪和颗粒物粒径谱仪比较研究了纯柴油和 PODE/柴油混合燃料的 NO_x、烟度以及排气颗粒数量浓度、表面积浓度和体积浓度随粒径分布的规律,同时,利用热重分析法研究了混合燃料颗粒物的氧化特性,并采用 Coast-Redfern 积分法计算了颗粒热解反应活化能。

1 实验装置与实验方法

1.1 实验用发动机及燃料

实验用发动机是一台匹配高压共轨燃油喷射系统的四缸增压中冷柴油机,发动机主要技术参数见表 1,发动机本体结构和控制策略保持不变。

表 1 实验柴油机主要参数

参数	取值
型式	直列、4 冲程、水冷
缸径×行程/mm×mm	108×118
排量/L	4.32
压缩比	17.5:1
燃烧室类型	直喷 ω
标定功率/kW	98
标定转速/r·min ⁻¹	2 400
燃油供给系统	高压共轨

以国Ⅴ低硫石化柴油和 PODE 作为基础燃料,其中 PODE 组分中 PODE₃、PODE₄、PODE₅ 和 PODE₆ 的质量分数分别为 39.3%、25.1%、21.3% 和 14.3%,按 PODE 不同掺混比进行配比,获得了

不同理化特性的实验燃料。将纯柴油标记为 D, PODE 体积分数为 10%、20% 和 30% 的混合燃料标记为 P10、P20 和 P30。表 2 为不同燃料的理化特性参数,可见随着 PODE 掺混比的增加,混合燃料的含氧量增加,十六烷值增大,汽化潜热变大。

表 2 实验燃料理化特性

燃料	氧的质量 分数/%	硫的质量 分数/ 10^{-6}	低热值/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	汽化潜热 / $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	十六 烷值
D	0	5.1	42.6	250	51.5
PODE	42.7	0	17.8	359	76
P10	5.9	4.5	39.6	263	54
P20	11.4	3.9	36.7	277	56.4
P30	16.7	3.3	33.9	289	58.9

1.2 实验系统

图 1 为发动机台架实验系统图。在实验中,采用湘仪动力公司 CAC-200G 电力测功机和 AVL 公司 PUMA 发动机全自动测控系统控制发动机的运转;采用 Horiba 公司的 MEXA-7200D 排气分析仪测量 NO_x 排放;采用 AVL-415 s 滤纸烟度计测量柴油机的排气烟度;采用 TSI 公司的 3090-EEPS 发动机尾气排放颗粒物粒径谱仪测量排气颗粒数量及粒径分布,粒径测量范围为 5.6~560 nm,控制稀释系统的加热温度为 120℃,在 0.1 s 内可检测一个完整的粒径分布图谱,并同步输出 32 个通道的颗粒数与粒径分布,以 100 s 为时间段计算粒径平均分布图谱;颗粒采样使用 MPS 公司的 MOUDI-100 型微孔冲击式采样器,发动机排气先经过稀释冷却,并在真空抽气泵作用下以 30 L/min 连续采样 30 min,通过 $\Phi 47$ mm 铝箔滤纸收集颗粒物用于分析;采用 METTLER TOLEDO 公司的 TGA110 型同步热分析仪测量不同燃料燃烧颗粒物的氧化特性。

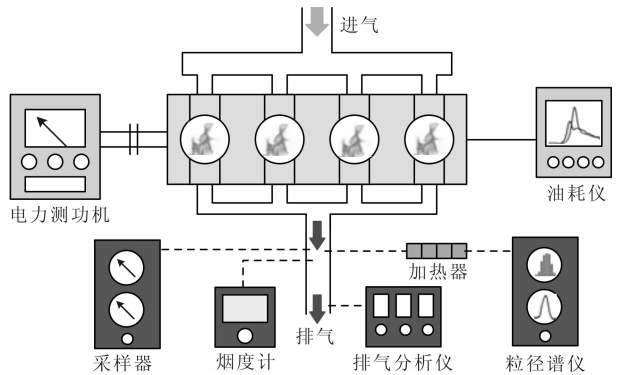


图 1 实验装置系统图

1.3 实验方案

研究中发动机分别燃用 D、P10、P20 和 P30 燃料,实验工况选择发动机标定转速为 2 400 r/min,负荷为 0%、25%、50%、75% 和 100%。首先,测量出不同负荷时柴油机燃用 4 种燃料的 NO_x 和烟度排放,并采用 EEPS 分析相应的颗粒总数量浓度;然后,依据测量结果着重分析 25% 和 100% 负荷时 PODE 掺混比对颗粒物粒径分布、颗粒表面积和体积分布的影响规律;最后,通过 MOUDI 采样器采集标定工况下 4 种燃料的燃烧颗粒物样品用于热重实验及微观形貌分析。

在使用同步热分析仪检测 4 种燃料燃烧颗粒物样品质量随温度变化的热重(TG)曲线时,分别称量 3 mg 样品,选用 N_2 为保护气,空气为反应气,流量均为 50 mL/min,程序升温范围为 20~800℃,升温速率为 15℃/min。对 TG 曲线进行一次微分得到质量损失率随温度变化的曲线称为热重微商(DTG)曲线,并从 TG 曲线和 DTG 曲线得到颗粒物的氧化特性参数,并计算其热解动力学参数。

2 实验结果与分析

2.1 NO_x 排放

图 2 给出了在转速为 2 400 r/min、不同负荷时 PODE 掺混比对 NO_x 排放的影响。随着负荷增加不同燃料的 NO_x 排放呈上升趋势,由于负荷增加时循环燃料喷射量增加,缸内平均有效压力与燃气温度也增加,从而导致 NO_x 排放上升。在低负荷时,混合燃料的 NO_x 排放随 PODE 掺混比的变化很小;在中高负荷时,混合燃料 NO_x 排放随 PODE 掺混比增加而上升,标定工况下 P10、P20 和 P30 的 NO_x 排放较纯柴油分别增加了 8.6%、12.2% 和 16.7%。PODE 掺混比增大使混合燃料的氧含量增加,并改善了扩散燃烧速率,有利于 NO_x 的生成;此

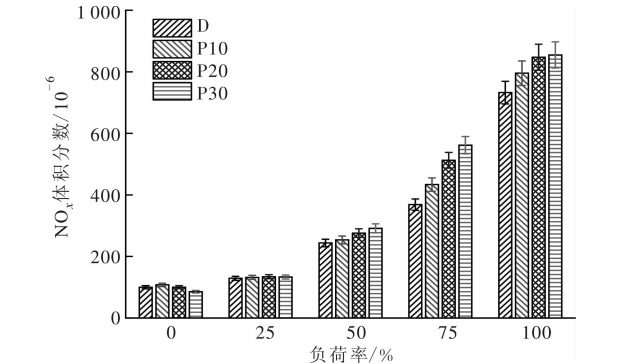


图 2 PODE 掺混比对 NO_x 排放的影响

外,随着 PODE 掺混比增加混合燃料的汽化潜热增大,喷入气缸将导致较高的温降,低负荷时缸内温度较低,温降趋势显著,对 NO_x 生成的抑制效应显著^[11]。两者综合作用导致在低负荷时混合燃料 NO_x 排放随 PODE 掺混比变化小,在中高负荷时呈上升趋势。

2.2 烟度排放

图 3 给出了柴油机在转速为 2 400 r/min、不同负荷时不同 PODE 掺混比的排气烟度。由图 3 可以看出,在柴油中掺混 PODE 可有效降低烟度排放,随着 PODE 掺混比增大与负荷增加,降低幅度更显著。与纯柴油相比,标定工况下 P10、P20 和 P30 的烟度分别降低了 29.7%、67.8% 和 82.4%。柴油机碳烟生成是因为油气混合不均导致局部高温缺氧从而使燃油裂解,碳烟主要在扩散燃烧阶段生成。掺混 PODE 降低排气烟度的主要原因有:①燃料 PODE 较柴油的黏度和沸点低,在柴油中掺混 PODE 有助于燃油的雾化与蒸发,能够改善油气混合均匀性^[11];②添加 PODE 后可使混合燃料含氧,燃烧过程中可起到自供氧作用,从而促进扩散燃烧,同时促进了碳烟在随后的膨胀阶段和排气过程的后氧化;③化学反应动力学计算结果表明在 PODE 中以 C—O 键存在的碳原子很难参与生成小分子的自由基反应,PODE 对柴油的替代减少了碳烟前驱体 PAH 的生成量^[12],同时 PODE 在燃烧初期生成大量的 OH 氧化基团,能够直接与乙烯或乙炔发生氧化反应,从而抑制了 PAH 的形成以及碳烟环的生长^[13]。

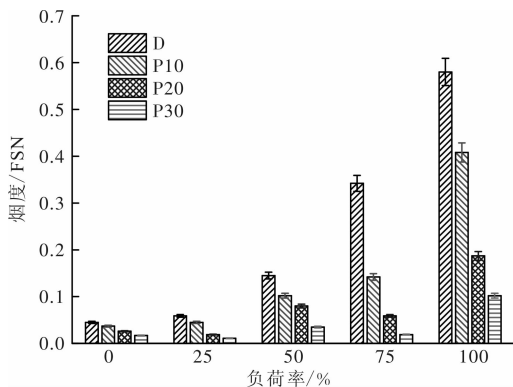


图 3 PODE 掺混比对烟度排放的影响

2.3 排气颗粒数量与粒径分布

图 4 给出了转速为 2 400 r/min、不同负荷时 PODE 掺混比对柴油机排气颗粒总数量浓度的影响。由图 4 可以看出,随着负荷增加颗粒总数量浓度呈上升趋势;在各工况下,纯柴油的颗粒总数量浓

度最高,随着 PODE 掺混比增加,颗粒总数量浓度呈现下降趋势。在 100% 负荷时,与纯柴油相比, P10、P20 和 P30 的排气颗粒总数量浓度分别降低了 15.5%、27.0% 和 28.1%,这主要是由于与柴油相比,PODE 十六烷值高、硫含量和芳烃含量低、黏度低的原因。混合燃料的十六烷值高于柴油且燃料含氧,着火时刻提前且燃烧迅速,有助于降低颗粒排放;混合燃料具有较少的芳烃,而芳烃含碳量高、化学结构稳定,燃烧时容易形成碳烟颗粒,因此掺混 PODE 可减少积聚态颗粒^[14];燃料中的硫燃烧后部分将以硫酸盐形式的颗粒排出,掺混燃料含硫量低有助于减少硫酸盐类的核态颗粒^[15];掺混燃料黏度低、沸点低能够改善缸内燃料雾化,使燃空混合气燃烧更充分,可以降低核态颗粒的形成。这些因素共同使得柴油掺混 PODE 后颗粒排放量减少。

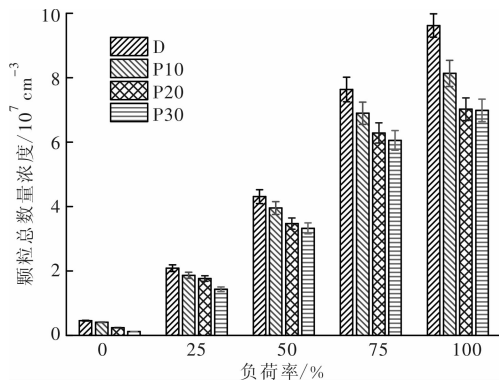
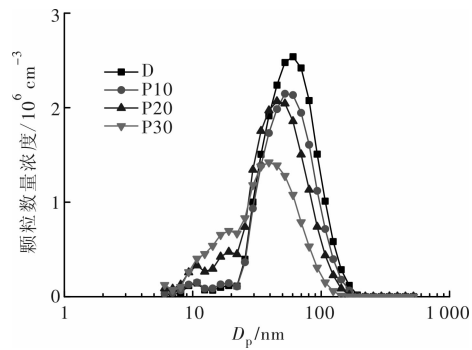


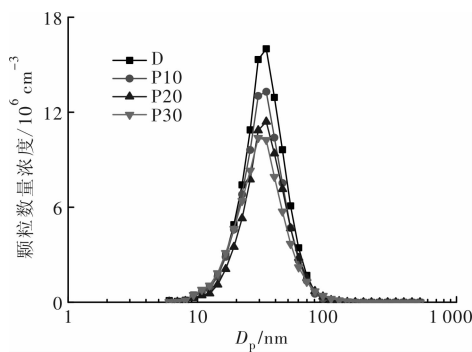
图 4 PODE 掺混比对颗粒总数量浓度的影响

图 5 给出了转速为 2 400 r/min、25% 负荷和 100% 负荷时 PODE 掺混比对柴油机排气中颗粒数量浓度分布的影响。由图 5a 可以看出,在 25% 负荷时,颗粒数粒径分布呈现出双峰形态,第 1 个峰值在 10~20 nm 之间,属于核态范围,第 2 个峰值在 50~70 nm 之间,主要在积聚态,核态峰值浓度相对很低;随着 PODE 掺混比的增加,积聚态峰值浓度逐渐降低,积聚态粒径分布朝小粒径方向移动,而核态峰值浓度逐渐增加。由图 5b 可以看出,在标定工况时,曲线呈现单峰形态,峰值在 30~40 nm 之间颗粒排放主要在核态,积聚态颗粒浓度相对很低,且随着 PODE 掺混比增加峰值浓度逐渐降低。核态颗粒通常为缸内燃烧形成的一次碳粒以及 HC 和硫酸等前体物经过稀释冷却成核形成的二次颗粒物(成核作用受排气中颗粒比表面积、环境湿度与温度等因素的影响)^[16]。柴油掺混 PODE 后大粒径的积聚态颗粒浓度显著降低,致使 HC 或硫酸等气态前体物在积聚态颗粒表面的吸附量减少,其在排气和

稀释过程中成核效应增加,从而造成核态颗粒数量增加。



(a)25% 负荷



(b)100% 负荷

图 5 PODE 掺混比对颗粒数量浓度分布的影响

将图 5 中不同粒径段颗粒数量浓度进行求和计算,得到柴油机燃用不同 PODE 掺混比混合燃料的排气颗粒粒径分布所占比例,如图 6 所示。随着 PODE 掺混比增加,小于 22 nm 的超细核态颗粒所占比例显著增大,核态颗粒所占比例也相应增加,而积聚态颗粒所占比例逐渐降低,在 25% 负荷时该趋势更加明显。25% 负荷时纯柴油、P10、P20 和 P30 的核态颗粒所占比例分别为 37.6%、41.7%、57.0% 和 70.8%,积聚态颗粒所占比例分别为 62.4%、58.3%、43.0% 和 29.2%。柴油掺混 PODE 后核态颗粒数量浓度较高而积聚态颗粒数量浓度较低的原因是混合燃料贯穿距大、蒸发雾化特性好,在喷注外围以及缸壁附近存在部分燃料浓度过稀燃烧不完全,使 SOF 的生成量增加,从而导致核态颗粒增加;混合燃料的烟度排放较低,积聚态颗粒对 SOF 的吸附能力较差,进一步导致核态颗粒增加^[14];由于混合燃料含氧,在后燃阶段能够将部分积聚态颗粒氧化为核态颗粒^[17],使得排气积聚态颗粒所占比例减小。

图 7 给出了在转速为 2 400 r/min、25% 负荷和 100% 负荷时 PODE 掺混比对颗粒表面积浓度分布的影响。如图 7a 所示,颗粒表面积浓度曲线呈现出

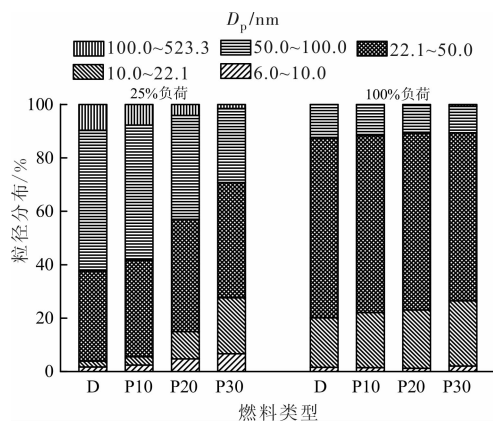
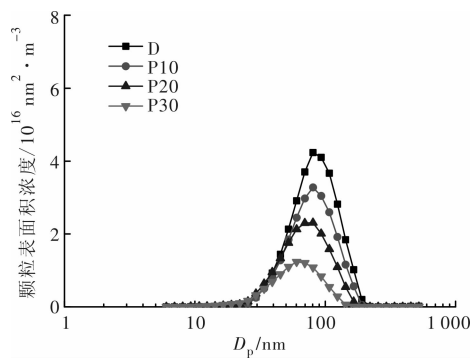
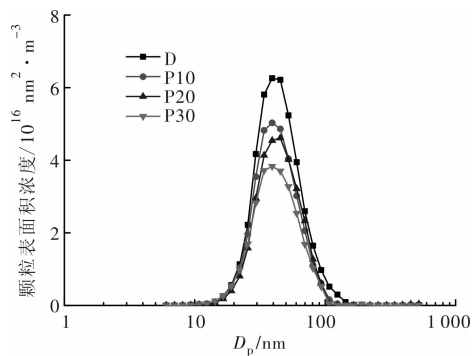


图 6 PODE 掺混比对颗粒粒径分布的影响

明显的单峰形态,主要分布在积聚态,峰值出现在 80 nm 左右。随着 PODE 掺混比增加,颗粒表面积浓度峰值显著下降,且峰值逐渐朝左偏移,这说明在柴油中掺混 PODE 可显著降低积聚态颗粒排放,这与图 5a 的结果是一致的;峰值左移表明超细颗粒比例增加,这与图 6 结果一致。图 7b 呈现的趋势与图 7a 是相似的,但主要分布在核态,峰值出现在 40 nm 左右,100% 负荷时的整体峰值比 25% 负荷时高,主要是由于高负荷时排气温度升高导致积聚态颗粒氧化生成核态颗粒,使颗粒数量浓度峰值较高且超细核态数量浓度比例较高^[18],这与图 5 所示结果一致。



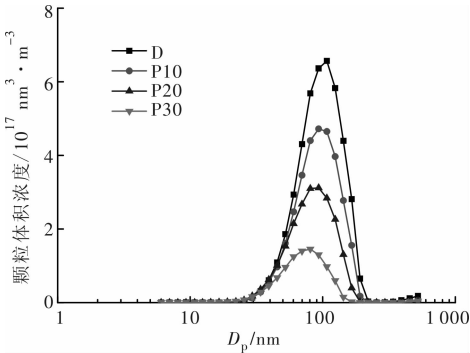
(a)25% 负荷



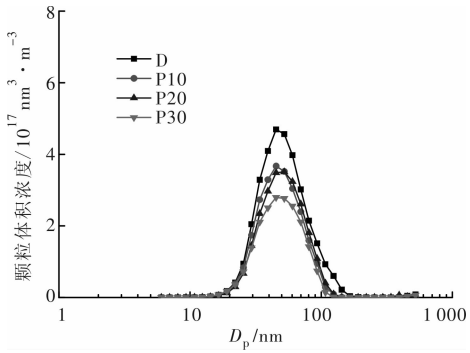
(b)100% 负荷

图 7 PODE 掺混比对颗粒表面积浓度分布的影响

图 8 给出了在转速为 2 400 r/min、25% 负荷和 100% 负荷时颗粒体积浓度分布随 PODE 掺混比的变化。由图 8 中可以看出,颗粒体积浓度随 PODE 掺混比增加而降低,颗粒体积浓度分布呈现单峰,体积浓度峰值位置与数量浓度峰值和表面积浓度峰值相比向右移动,在 25% 负荷时峰值出现在 100 nm 左右,在 100% 负荷时峰值出现在 50 nm 左右,且 100% 负荷比 25% 负荷的体积浓度峰值更低,这是由于较少数量的积聚态颗粒会对核态颗粒的吸附与凝并发生抑制效应,导致核态颗粒随负荷增加而增大,而粒径细小的颗粒对体积浓度分布的影响又十分微小^[19]。由图 8 可以看出,柴油掺混 PODE 能够使排气颗粒体积浓度下降,使得柴油机排气颗粒更容易降落,在空气中滞留时间变短。



(a)25% 负荷



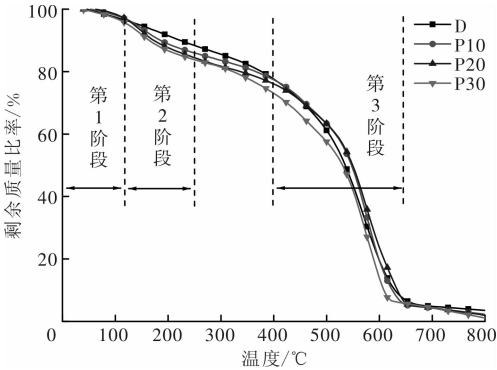
(b)100% 负荷

图 8 PODE 掺混比对颗粒体积浓度分布的影响

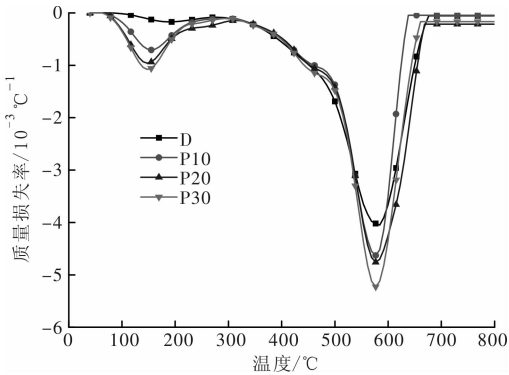
2.4 颗粒的氧化特性

图 9 给出了标定工况时不同 PODE 掺混比排气颗粒在空气氛围下的 TG 和 DTG 曲线。由图 9a 中 TG 曲线可见,颗粒在升温过程主要分为 3 个反应阶段:第 1 阶段为水分蒸发阶段(0~110℃),第 2 阶段为 SOF 挥发阶段(110~250℃),第 3 阶段为碳烟氧化阶段(400~650℃)。由图 9b 可以看出,DTG 曲线中出现了 2 个明显的质量损失率峰值,第 1 个质量损失率峰值出现在 160℃ 左右,表征空气

氛围下 SOF 组分的热解特性,在 O₂ 的作用下使得 SOF 受热挥发的同时伴随氧化反应的发生,使颗粒质量损失率显著增加;第 2 个质量损失率峰值出现在 580℃ 附近,表征碳烟组分氧化的质量变化过程。数据表明柴油、P10、P20 和 P30 的排气颗粒中碳烟组分分别占总质量的 88.1%、85.8%、84.2% 和 83.6%,SOF 组分分别占 8.7%、11.6%、12.9% 和 13.6%;绝对质量损失率峰值分别为 4.1×10^{-3} 、 4.6×10^{-3} 、 4.8×10^{-3} 和 $5.2\times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,峰值对应温度分别为 584、580、576 和 569℃。可见,随着 PODE 掺混比增加,SOF 组分质量增加,碳烟颗粒质量减少,质量损失率增加,质量损失率峰值对应温度降低,这主要是由于在柴油中掺混 PODE 使得燃料的氧含量增加,燃烧后颗粒表面将会吸附更多含氧基团,因此 SOF 组分氧化燃烧速率更为迅速;氧含量提高也改善了缸内燃烧缺氧状况,燃烧初期产生的 OH 自由基数量增加,OH 氧化作用使 PAH 及其前驱体减少,抑制了碳烟粒子的生长,因此碳烟颗粒排放较少且粒径细小;掺混 PODE 后,在碳烟颗粒中距离含氧基团较远的 C—H 键率先断裂形成较多的有机碳,有机碳较元素碳具有更强的氧化特性^[20],因此当温度升高到一定值后,有机碳迅速氧化燃烧,导致碳烟质量减小的速率增加。



(a)TG 曲线



(b)DTG 曲线

图 9 不同 PODE 掺混比颗粒的 TG 和 DTG 曲线

采用 Coast-Redfern 积分法对混合燃料燃烧颗粒样品在空气氛围下的热解过程进行动力学分析,得到颗粒的反应活化能参数,可判断不同 PODE 掺混比的排气颗粒热解难易程度。活化能指在化学反应中分子从常态变为活跃态所需能量,颗粒活化能越高其热解所需的能量越多。Coast-Redfern 法计算柴油机排气颗粒热解反应的方程为

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (1)$$

式中: α 为反应物向产物转化率; A 为频率因子; T 为反应温度; E 为活化能; R 为理想气体常数; β 为升温速率,实验设置为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; n 为反应级数,柴油机颗粒氧化环境常取值 $1^{[21]}$ 。

整理并简化方程式(1)得到

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式(2)可看做斜率为 $-E/R$ 、自变量为 $1/T$ 、因变量为 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 的一元一次方程,由拟合直线得到 E 和 A 。混合燃料的碳烟颗粒在反应最为激烈阶段的热解动力学拟合方程及参数见表 3。由计算结果可知,拟合线性系数均高于 0.95,拟合准确度较高,颗粒反应活化能随 PODE 掺混比增加而降低,由 47.4 kJ/mol 下降至 43.2 kJ/mol ,这与图 9b 中碳烟颗粒质量损失率变大、质量损失率峰值对应温度降低的结果一致,这是由于柴油中掺混 PODE 后,在含氧基团作用下碳烟中有机碳含量增加,此外,混合燃料的超细颗粒比例增加,碳烟颗粒的无序化程度增强,石墨化程度下降,致使颗粒更易被氧化,因此热解过程中所需能量减少,颗粒反应活化能下降。

表 3 热解动力学参数

燃料	方程	回归 系数	$E/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/$ min^{-1}
D	$y = -5\ 698.65x - 6.77$	0.983	47.37	130.28
P10	$y = -5\ 636.16x - 6.93$	0.950	46.85	109.78
P20	$y = -5\ 352.90x - 7.28$	0.957	44.50	73.25
P30	$y = -5\ 201.29x - 7.35$	0.963	43.24	66.31

3 结 论

通过粒径谱仪和热重分析法对柴油机燃烧不同 PODE 掺混比的 PODE/柴油混合燃料的排气颗粒粒径分布与热重特性进行实验研究,得到以下结论。

(1)在柴油中掺混 PODE 能够有效降低柴油机

的排气烟度,降低幅度随 PODE 掺混比增加而增大,与纯柴油相比,在标定工况时 P10、P20 和 P30 的烟度分别降低了 29.7%、67.8%和 82.4%。

(2)在中高负荷时柴油机燃用 PODE 掺混燃料后 NO_x 排放有所上升,与纯柴油相比,在标定工况时 P10、P20 和 P30 的 NO_x 分别增加了 8.6%、12.2%和 16.7%。

(3)随着 PODE 掺混比增加,颗粒的粒径分布曲线向小粒径方向移动,核态颗粒所占比例增加,而积聚态颗粒所占比例减小,颗粒的数量浓度、表面积浓度和体积浓度峰值均降低且峰值位置的粒径变小。

(4)随着 PODE 掺混比增加,颗粒中 SOF 组分含量提高,碳烟与 SOF 氧化的质量损失率增加,质量损失率峰值对应温度降低,同时颗粒热解反应活化能有所降低,颗粒发生热解反应所需能量减少。

参考文献:

- [1] HUANG H Z, ZHOU C Z, LIU Q S, et al. An experimental study on the combustion and emission characteristics of a diesel engine under low temperature combustion of diesel/gasoline/n-butanol blends [J]. Applied Energy, 2016, 170: 219-231.
- [2] SCHNEIDER J, HOCK N, WEIMER S, et al. Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometric analysis [J]. Environmental Science Technology, 2005, 39 (16): 6153-6161.
- [3] LIU J H, YAO A R, YAO C D. Effects of diesel injection pressure on the performance and emissions of a HD common-rail diesel engine fueled with diesel/methanol dual fuel [J]. Fuel, 2015, 140: 192-200.
- [4] HOSSEINI S H, ALISARAEI A T, GHOBADIAN B, et al. Performance and emission characteristics of a CI engine fueled with carbon nanotubes and diesel-biodiesel blends [J]. Renewable Energy, 2017, 111: 201-213.
- [5] SONG H P, LIU C P, LI F B, et al. A comparative study of using diesel and PODEn as pilot fuels for natural gas dual-fuel combustion [J]. Fuel, 2017, 188: 418-426.
- [6] LIU J L, WANG H, LI Y, et al. Effects of diesel/PODE (polyoxymethylene dimethyl ethers) blends on combustion and emission characteristics in a heavy duty diesel engine [J]. Fuel, 2016, 177: 206-216.
- [7] LIU H Y, WANG Z, WANG J X, et al. Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl

- ethers (PODE₃₋₄)/diesel blends [J]. *Energy*, 2015, 88: 793-800.
- [8] ZHENG Y, TANG Q, WANG T F, et al. Synthesis of a green fuel additive over cation resins [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 36(11): 1951-1956.
- [9] PELLEGRINI L, PATRINI R, MARCHIONNA M, et al. Effect of POMDME blend on PAH emissions and particulate size distribution from an in-use light-duty diesel engine: SAE Paper 2014-01-1951 [R]. New York, USA: Society of Automotive Engineers, 2014.
- [10] 张武高, 魏小栋, 林达, 等. 聚甲氧基二甲醚对发动机超细颗粒排放特性影响的试验研究 [J]. *汽车安全与节能学报*, 2016, 7(3): 330-336.
ZHANG Wugao, WEI Xiaodong, LIN Da, et al. Experimental study on the influence of polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE) on ultrafine particle emission of a compression ignition engine [J]. *Journal of Automotive Safety and Energy*, 2016, 7(3): 330-336.
- [11] LIU J H, SUN P, HUANG H, et al. Experimental investigation on performance, combustion and emission characteristics of a common-rail diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers-diesel blends [J]. *Applied Energy*, 2017, 202: 527-536.
- [12] 蔡艳平, 李艾华, 李丽梅, 等. 乙二醇单丁醚-柴油混合燃料对柴油机燃烧和排放性能的影响 [J]. *内燃机学报*, 2011, 29(3): 229-235.
CAI Yanping, LI Aihua, LI Limei, et al. Effect of NBE-diesel blended fuel on combustion and emissions of diesel engine [J]. *Transactions of CSICE*, 2011, 29(3): 229-235.
- [13] 杨丰科, 王俊伟. 柴油添加剂聚甲氧基二甲醚的合成研究进展 [J]. *应用化工*, 2012, 41(10): 1803-1806.
YANG Fengke, WANG Junwei. Progress on the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers as component of tailored diesel fuel [J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(10): 1803-1806.
- [14] 谭丕强, 王澎, 胡志远, 等. 低配比 GTL 柴油和生物柴油的燃烧颗粒排放特性 [J]. *内燃机工程*, 2014, 35(5): 1-5.
TAN Piqiang, WANG Shu, HU Zhiyuan, et al. Particle emission characteristics of low-blend GTL and biodiesel fuels [J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2014, 35(5): 1-5.
- [15] 李新令, 黄震, 王嘉松, 等. GTL 燃料发动机排气颗粒数密度和粒径分布的试验研究 [J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 13(5): 448-454.
- LI Xinling, HUANG Zhen, WANG Jiasong, et al. Measurements of particle number concentration and size distribution from a GTL fueled engine [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2017, 13(5): 448-454.
- [16] LIU W, QIAO X, WANG J, et al. Effects of combustion mode on exhaust particle size distribution produced by an engine fueled by dimethyl ether (DME) [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(6): 3838-3843.
- [17] 李国良, 赖春杰, 孙万臣, 等. 生物柴油燃料对柴油机不同负荷工况微粒粒度分布的影响 [J]. *热科学与技术*, 2011, 10(3): 264-268.
LI Guoliang, LAI Chunjie, SUN Wanchen, et al. Effect of biodiesel fuel on particle size distribution in diesel engine emission during cruise cycles [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2011, 10(3): 264-268.
- [18] 舒歌群, 徐彪, 张韦, 等. 进气富氧对直喷柴油机微粒排放粒径分布的影响 [J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2014, 47(8): 659-664.
SHU Gequn, XU Biao, ZHANG Wei, et al. Effect of intake oxygen enrichment on particle size distribution from a DI diesel engine [J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2014, 47(8): 659-664.
- [19] 王晓丹, 孙万臣, 李国良, 等. 燃料含硫量及运转条件对高压共轨柴油机微粒排放粒度分布的影响 [J]. *汽车工程*, 2013, 35(11): 966-971.
WANG Xiaodan, SUN Wanchen, LI Guoliang, et al. Effects of fuel sulfur content and operation conditions on particle size distribution for high-pressure common-rail diesel engine [J]. *Automotive Engineering*, 2013, 35(11): 966-971.
- [20] 王忠, 赵怀北, 瞿磊, 等. 柴油机燃烧甲醇/生物柴油尾气颗粒物热解特性分析 [J]. *农业工程学报*, 2017, 33(4): 96-101.
WANG Zhong, ZHAO Huaibei, QU Lei, et al. Pyrolysis characteristics of particulate matter from diesel engine fueled with methanol/bio-diesel [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(4): 96-101.
- [21] NEEFT J P A, PRUISSSEN O P V, MAKKEE M, et al. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases: II Contact between soot and catalyst under practical conditions [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 1997, 12(1): 21-31.

(编辑 武红江 杜秀杰)