

柴油/甲醇燃烧微粒热解化学反应参数研究*

赵洋 王忠 李铭迪 李瑞娜

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要:应用热重/差热同步分析仪,在氧气氛围下对柴油/甲醇(M0/5/15)燃烧微粒进行了热解过程试验,得到了微粒的失重曲线和燃烧速率曲线。根据试验数据分析了微粒的热解过程、着火温度和燃尽特性指数,并计算了微粒的热解动力学参数。结果表明,随着甲醇掺混比的增大,微粒中挥发组分的质量减少,第1温度区间的热解速率峰值减小,固定碳颗粒的质量增加,第2温度区间的热解速率峰值增大;微粒的反应活化能降低,热解性能增强;微粒的着火温度降低,燃烧特性指数和燃尽特性指数上升,微粒的燃烧效率提高。

关键词:柴油 甲醇 微粒 热重分析 热解

中图分类号:TK421+.1;TK46 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2014)02-0011-05

引言

微粒是柴油机的主要排放污染物,也是大气可吸入颗粒物PM 2.5的主要来源之一。微粒中的可溶有机组分(SOF)中含有多种聚合多环碳氢化合物,其中多环芳香烃的硝基化合物具有较强的致癌性^[1-4]。随着排放法规的日益严格,从国Ⅲ到国Ⅴ排放标准,PM的降低幅度达80%^[5]。采用清洁替代燃料配合排气后处理,可以有效降低柴油机的微粒排放。甲醇作为一种清洁替代燃料,具有含氧量高、汽化潜热大、着火极限宽等特点,能够降低柴油机的微粒排放^[6-8]。微粒捕集器是排气后处理的一种重要方法,而过滤体再生是微粒捕集器的关键技术之一,研究微粒的热解过程对于微粒的有效再生起到重要作用^[9-13]。

Caroline Marchal等^[14]构建了能够预测正庚烷和异辛烷氧化过程中微粒生成过程的模型,对微粒的生成和氧化过程进行了研究。结果表明,氧化过程会将形成的微粒转化成CO和CO₂,减少微粒生成量,导致微粒氧化的主要物质有OH、O和O₂,缺氧情况下,OH是氧化过程的重要反应物,富氧情况下,O₂发挥主要作用。Flynn等^[15]通过建立甲醇/正庚烷详细化学反应动力学模型,从化学反应方面揭示了甲醇对微粒的热解作用过程。结果表明,甲醇在燃烧初期主要发生的反应是分解产生大量的OH自由基,在柴油燃烧反应生成的各种中间物质

中,OH与最易形成碳核的前驱体乙炔反应的活化能最低,反应最为迅速,使微粒的生成受到抑制。

本文采用热重/差热同步分析仪,在氧气氛围下对甲醇掺混质量比分别为0%、5%、15%的柴油/甲醇燃烧微粒进行热解化学反应参数分析,根据试验数据分析微粒的热解过程、着火温度和燃尽特性指数,并计算微粒的热解动力学参数,加强对微粒热化学转化过程的控制,预测微粒热解过程的反应速率及难易程度。

1 试验设备与方案

试验用机为186FA型柴油机,压缩比19,标定功率6.3 kW,标定转速3 600 r/min,最大扭矩转速1 800 r/min。由于掺混甲醇后,柴油机在标定工况下工作粗暴,故试验在最大扭矩转速、100%负荷下采用微粒分级采样装置MOUDI分别对柴油机燃用柴油M0、M5和M15的燃烧微粒进行采集。试验采用瑞士METTLER公司的TGA/DSC1型热重分析仪,如图1所示。热重分析仪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时间/温度的变化曲线,即热重曲线(TG曲线),对TG曲线进行一次微分得到反映样品质量变化速率的微商热重曲线(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百分含量^[16-17]。

通过采集柴油机燃用柴油M0、M5和M15的排

收稿日期:2013-03-22 修回日期:2013-10-12

*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)、江苏省研究生科研创新计划资助项目(CXZZ12_0676)和PAPD资助项目(2011年)

作者简介:赵洋,博士生,主要从事内燃机工作过程及代用燃料研究,E-mail:zhaoyangujs@163.com

气微粒,利用热重分析仪对微粒的热解化学反应参数进行分析。试验时,通入氧气作为反应气体,流量为 50 mL/min,升温范围为室温至 925℃。通入高纯氮气作为保护气,流量为 50 mL/min,升温速率为 30℃/min。

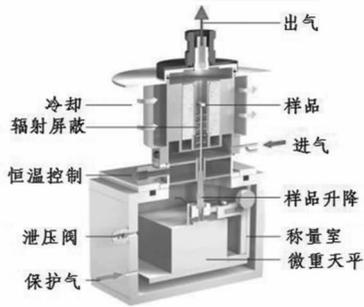


图1 TGA/DSC1型热重分析仪

Fig.1 TGA/DSC1 thermo gravimetric analyzer

2 试验结果与分析

2.1 热解过程

热解是热化学转化中最为基本的过程,是气化、液化及燃烧过程的初始和伴生反应^[18-19]。图2为M0、M5和M15 3种燃料的排气微粒在O₂下的热解曲线。可以看出,3种燃料的排气微粒在热解过程中都有2个明显的失重过程:低温段(第1温度区间)为挥发组分的热解过程;高温段(第2温度区间)为固定碳颗粒的热解过程,DTG曲线中的两个峰值分别对应两个失重过程。随着温度的升高,挥发组分逐渐析出,并发生热解反应,挥发组分的热解温度一般在130~300℃范围内。试验数据表明,此阶段M0、M5和M15 3种燃料的排气微粒样品失重分别约占样品总质量的28%、25%和20%,随着甲醇掺混比的增大,挥发组分的质量减少,热解速率峰值减小。当温度升高到400~650℃范围内时,固定碳颗粒开始热解。试验数据表明,此阶段M0、M5和M15 3种燃料的排气微粒样品失重分别约占样品总质量的67%、71%和77%,随着甲醇掺混比的增加,固定碳颗粒的质量增加,热解速率峰值增大,微粒中最后的残余质量减少。

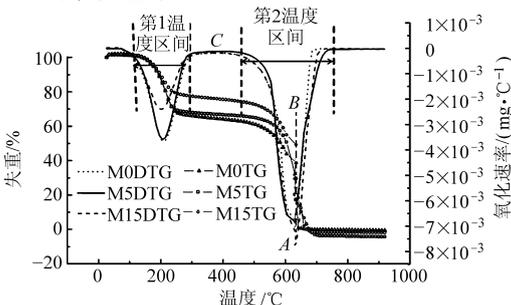


图2 微粒在O₂氛围下的热解曲线

Fig.2 Pyrolysis curve of particulates in O₂ atmosphere

2.2 热解动力学参数计算

热解动力学是表征热解过程中反应过程参数对原料转化率影响的重要手段,根据热解曲线,采用积分法可以得到柴油/甲醇燃烧微粒的热解反应动力学参数。样品的分解速率可以表示为

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (1)$$

$$\text{其中} \quad k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

式中 x ——反应物转化率

k ——反应速率常数

E ——反应活化能 A ——频率因子

R ——气体常数 T ——反应温度

$f(x)$ ——转化率 x 的函数

整理可得

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (2)$$

根据升温程序,可知升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$,得到

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (3)$$

对式(3)两边取对数,得到

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

简化可得到

$$Y = a + bX \quad (5)$$

根据试验结果,可以得到不同甲醇掺混比的柴油/甲醇燃烧微粒的 X 、 Y 值,进而求得 a 、 b 值,即可求得微粒的反应表观活化能 E 和频率因子 A 。计算结果如表1所示,各拟合方程的线性回归系数 R 都在 0.99 以上,具有较好的准确性。

表1 微粒的热解动力学参数

Tab.1 Pyrolysis kinetic parameters of particulates

微粒	$t/^\circ\text{C}$	R	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A
M0	138~667	0.992 1	151.3	7.26×10^{12}
M5	135~653	0.991 1	144.6	6.17×10^{12}
M15	134~635	0.993 2	127.5	4.37×10^{12}

由表1可见,3种燃烧微粒的活化能和频率因子存在差异,甲醇掺混比越大,反应活化能越低,并且频率因子随着反应活化能的增大而增加。说明掺混甲醇后,柴油机的燃烧微粒具有较好的热解性能,有利于降低柴油机的微粒排放。这主要是因为,甲醇掺混比越大,微粒内部的传热阻力越小,所需的能级越低。频率因子的变化主要是由于热重法中热重曲线的形状与升温速率等试验条件相关的缘故,反应器内传热、传质情况变化引起动力学参数变化^[20]。

2.3 评价参数

2.3.1 着火温度与燃烧特性指数

着火温度反映了微粒着火的难易程度,研究微粒的着火温度对于微粒的点燃和稳定燃烧具有重要的指导意义。微粒的着火温度是指由缓慢氧化状态转变到反应能自动加速到高速燃烧状态的瞬间过程所对应的温度。通过对微粒在氧气氛围下的 TG-DTG 曲线分析(图2),过 DTG 曲线的峰值 A 点作垂线,与 TG 曲线交于 B 点,再过 B 点作 TG 曲线的切线,该切线与失重开始时的平行线交于 C 点,C 点对应的温度即为微粒的着火温度。按照此方法确定柴油、M5 和 M15 的燃烧微粒着火温度,见表2。可以看出,随着甲醇掺混比的增加,微粒的着火温度逐渐降低,与柴油相比,M5 和 M15 的着火温度分别降低了5%和12%。

为了进一步评价微粒的燃烧情况,采用燃烧特性指数来描述微粒在试验中的燃烧情况。燃烧特性指数为

$$S = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max} \left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (6)$$

式中 $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}$ ——最大燃烧速度

$\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean}}$ ——平均燃烧速度

T_h ——燃尽温度 T_i ——着火温度

燃烧特性指数 S 是用最大燃烧速度、平均燃烧速度、燃尽温度和着火温度4个参数综合表征微粒燃烧性能的指标, S 越大说明燃烧特性越好。定义微粒失重占总失重98%时对应的温度为燃尽温度。表2为微粒综合燃烧特性指数。可以看出随着甲醇掺混比的增加,微粒的燃烧特性指数 S 明显上升,说明掺混甲醇可以提高微粒的燃烧效率,从而改善微粒的再生性能。

2.3.2 燃尽特性指数

燃尽特性是表征可燃物燃烧性能的一个重要指

表2 微粒燃烧特性指数

Tab.2 Burning characteristics index of particulates

微粒	着火温度 T_i/K	最大燃烧速度 $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}$ $/(\text{mg}\cdot\text{min}^{-1})$	平均燃烧速度 $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean}}$ $/(\text{mg}\cdot\text{min}^{-1})$	燃烧特性指数 $S/(\text{mg}^2\cdot\text{min}^{-2}\cdot\text{K}^{-3})$
M0	569	6.52	0.23	7.4×10^{-11}
M5	513	6.71	0.29	1.1×10^{-8}
M15	487	7.17	0.36	1.2×10^{-7}

标。采用燃尽特性指数 $C_b = \frac{f_1 f_2}{\tau_0}$,判断柴油机燃用 M0、M5 和 M15 排气微粒的燃尽特性。 f_1 为 TG 曲线上着火点对应的微粒失重量与微粒中可燃物质含量的比值; τ_0 为燃尽时间(微粒开始失重到燃烧98%可燃质的时间), f 为总燃尽率(该时刻所对应的微粒失重量与微粒中可燃物质含量的比值),则 $f_2 = f - f_1$ 。表3为 M0、M5 和 M15 燃烧微粒的燃尽特性指数,可以看出随着甲醇掺混比的增加,微粒燃尽特性指数逐渐增大,说明微粒燃尽性能更好。

表3 燃尽特性指数

Tab.3 Burnout characteristics index of particulates

微粒	燃尽时间 τ_0/min	总燃尽率 $f/\%$	$f_1/\%$	$f_2/\%$	燃尽特性指数 C_b/min^{-1}
M0	21.2	98	30.3	67.7	0.0097
M5	20.9	98	39.7	58.3	0.0110
M15	19.8	98	44.4	53.6	0.0120

3 结论

(1)随着甲醇掺混比的增大,微粒的挥发组分质量减少,第1温度区间的热解速率峰值减小,固定碳颗粒的质量增加,第2温度区间的热解速率峰值增大,微粒中最后的残余质量减少。微粒的反应活化能降低,热解性能加强,有利于微粒的有效再生。

(2)随着甲醇掺混比增大,微粒的着火温度降低,燃烧特性指数和燃尽特性指数上升,说明掺混甲醇后可以提高微粒的燃烧效率,改善微粒的燃尽性能。

参 考 文 献

- 1 Yuichi Miyabara, Shunji Hashimoto, Masaru Sayai, et al. PCDDs and PCDFs in vehicle exhaust particulates in Japan[J]. Chemosphere, 1999, 39(1): 143 - 150.
- 2 Jan Broz, Roman Grabic, Stellan Marklund, et al. The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF and PCB emissions from a spark ignition engine fueled with leaded gasoline [J]. Chemosphere, 2000, 41(12): 1905 - 1911.
- 3 蔡忆昔, 赵卫东, 李小华. 低温等离子体降低柴油机颗粒物排放的试验[J]. 农业机械学报, 2008, 39(2): 1 - 5. Cai Yixi, Zhao Weidong, Li Xiaohua, et al. Experimental study on non-thermal plasma after treatment of particulates matter in diesel engine exhaust[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(2): 1 - 5. (in Chinese)
- 4 聂勇, 汪晶毅, 钟侃. 等离子体辅助催化还原 NO_x 系统的优化[J]. 高电压技术, 2008, 34(2): 359 - 362. Nie Yong, Wang Jingyi, Zhong Kan. Optimization for plasma-facilitated catalytic reduction of NO_x [J]. High Voltage Engineering,

- 2008, 34(2): 359–362. (in Chinese)
- 5 楼狄明, 胡炜, 谭丕强, 等. 发动机燃用生物柴油稳态工况颗粒粒径分布[J]. 内燃机工程, 2011, 32(5): 16–22.
Lou Diming, Hu Wei, Tan Piqiang, et al. Study on particulate size distribution of diesel engine fueled with biodiesel under steady conditions[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2011, 32(5): 16–22. (in Chinese)
- 6 Shudo T, Takahashi T. Influence of reformed gas composition on HCCI combustion of onboard methanol-reformed gases[C]. SAE Paper 2004–01–1908, 2004.
- 7 Timothy J H, Frederick L D, A comprehensive mechanism for methanol oxidation[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1998, 30(11): 805–830.
- 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 Subrahmanyam C, Renken A, Minsker L K. Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 134(1–3): 78–83.
- 10 Magne L, Pasquiers S. LIF spectroscopy applied to the study of non-thermal plasmas for atmospheric pollutant abatement [J]. Comptes Rendus Physique, 2005, 6(8): 908–917.
- 11 邢世凯, 仲蕾, 马朝臣. 柴油机低温放电处理的微粒热重特性[J]. 农业机械学报, 2013, 43(9): 17–20.
Xing Shikai, Zhong Lei, Ma Chaochen. Thermo-gravimetric properties of diesel particulate matter treated by non-thermal electrodischarge[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 43(9): 17–20. (in Chinese)
- 12 马征, 李耀明, 徐立章. 农业工程领域颗粒运动研究综述[J]. 农业机械学报, 2013, 44(2): 22–29.
Ma Zheng, Li Yaoming, Xu Lizhang. Summarize of particle movements research in agricultural engineering realm [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2): 22–29. (in Chinese)
- 13 蒋恩臣, 赵创, 许细微, 等. 鸡粪热解特性与动力学分析[J]. 农业机械学报, 2012, 43(6): 92–96.
Jiang Enchen, Zhao Chuang, Xu Xiwei, et al. Behavior and kinetics analysis on chicken dung pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(6): 92–96. (in Chinese)
- 14 Caroline Marchal, Jean-Louis Delfau, Christian Vovelle, et al. Modelling of aromatics and soot formation from large fuel molecules [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(1): 753–759.
- 15 Flynn P F, Durrett R P, Hunter G L, et al. Diesel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics and empirical validation[C]. SAE Paper 1999–01–0509, 1999.
- 16 Schnitzer M I, Monreal C M. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analysis of chicken manure, biooils, and char by ^{13}C and ^1H NMR and FTIR spectrophotometry[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2007, 42(1): 71–77.
- 17 宁智, 资新运, 王宪成. 脉动排气对柴油机微粒凝并作用的研究[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(6): 503–506.
Ning Zhi, Zi Xinyun, Wang Xiancheng. Study on the effect of fluctuant exhaust on the aggregation of diesel exhaust particulate [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2002, 8(6): 503–506. (in Chinese)
- 18 陈虎, 陈文森, 王建昕, 等. 柴油机燃用乙醇-柴油含氧燃料时微粒特性的分析[J]. 内燃机学报, 2005, 23(4): 307–312.
Chen Hu, Chen Wenmiao, Wang Jianxin, et al. Study on PM emission characteristics of diesel engine fueled with ethanol-diesel blend [J]. Transactions of CSICE, 2005, 23(4): 307–312. (in Chinese)
- 19 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)
- 20 曹青, 鲍卫仁, 吕永康, 等. 玉米芯热解及过程分析[J]. 燃料化学学报, 2004, 33(5): 557–562.
Cao Qing, Bao Weiren, Lü Yongkang, et al. Pyrolysis and reaction mechanism analysis of corncob [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 33(5): 557–562. (in Chinese)

Pyrolysis Process of Diesel/Methanol Combustion Particulates

Zhao Yang Wang Zhong Li Mingdi Li Ruina

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

Abstract: An experiment of pyrolysis process of diesel/methanol (M0/5/15) combustion particulate in oxygen was conducted by using the thermogravimetry/difference synchronization analyzer. According to

the experiment data, the pyrolysis process, ignition point temperature and burnout characteristic index were calculated. The results showed that the volatile components of diesel/methanol combustion particulate were decreased and the quality of the fixed carbon particles were increased. The peak of pyrolysis rate in the first temperature interval was decreased and increased in the second temperature interval. The activation energy of the particles was reduced, and the pyrolysis performance was enhanced. The ignition point temperature was reduced, and the burning characteristic index and burnout characteristic index were increased. The combustion efficiency of particles were improved with the increase of methanol mixing proportion.

Key words: Diesel Methanol Particulate Thermogravimetry analysis Pyrolysis

(上接第 10 页)

Investigation of Combustion Pressure Characteristics from Diesel Engine with DMCC Mode

Xia Qi¹ Yao Chunde² Wei Lijiang² Liu Junheng²

(1. *Oujiang College, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China*

2. *State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: The combustion pressure characteristics of a turbocharged common-rail diesel engine were experimentally investigated when using diesel/methanol compound combustion mode (DMCC). The combustion pressure characteristics were compared with the baseline engine, which including the related parameters such as the combustion pressure, the rate of pressure rise, maximum combustion pressure and combustion heat release rate. The results showed that, compared with the baseline engine, the form of heat release rate was changed significantly with DMCC mode, and the ignition point was simultaneously delayed a lot. Besides, the proportion of premixed combustion increased, and the proportion of diffusion combustion decreased. The results provided the theoretical basis for improving the efficiency and reducing the exhaust emissions of diesel engine by the DMCC mode.

Key words: Diesel/methanol Compound combustion Combustion pressure Characteristics