

性能与排放

纳米 CeO_2 、Fe 燃油添加剂对柴油机性能影响的研究

王 亮, 张新塘, 朱新绪, 王 桀

(武汉理工大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430063)

摘 要: 为研究纳米颗粒添加剂对柴油机性能的影响, 选取纳米 CeO_2 、Fe 颗粒, 采用超声波搅拌的方式适量添加到柴油中, 制作出添加量为 50×10^{-6} 和 100×10^{-6} 的流态纳米燃料, 并在 Z2135 柴油机上在不同工况下的台架试验。研究表明: 在现有试验条件下, 通过超声波搅拌的方式在柴油中直接添加纳米颗粒难以形成长时间稳定的流态纳米燃料; 微量纳米 CeO_2 、Fe 颗粒的添加对改善缸内燃烧的作用不明显; 对油耗的影响未见明显的规律性, 但都在 75% 工况下降低了燃油消耗率; 纳米 CeO_2 颗粒的添加对改善 NO_x 、CO 的排放有积极影响。

关键词: 纳米颗粒; 柴油机; 添加剂; 试验

中图分类号: TK428.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4357(2017)05-0017-06

Study on the Effect of Nanoscale CeO_2 and Fe Fuel Additives on Diesel Engine Performance

Wang Liang, Zhang Xintang, Zhu Xinxu, Wang Jie

(School of Energy and Power Engineering, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430063)

Abstract: In order to study the effect of nano-particle additive on the performance of diesel engine, nano- CeO_2 and Fe particles were selected and added to diesel oil by ultrasonic stirring. The flowing nanometer fuels with 50×10^{-6} and 100×10^{-6} additives were prepared and tested under varied working conditions on Z2135 diesel engine bench test. The results show that in the existing experimental conditions, it is difficult to form long-term stable flow when adding nanometer particles directly into the diesel fuel by ultrasonic stirring; the effect of minimal quantities of nano- CeO_2 and Fe particles additives has no obvious effect on the improvement of in-cylinder combustion; it did not show obvious regularity on the fuel consumption, however the fuel consumption was all reduced under 75% load; the addition of nano- CeO_2 particles has a positive effect on optimization of NO_x and CO emissions.

Key words: nano-particle; diesel engine; additive; test

0 引言

使用有效的燃油添加剂是一项能实现内燃机节能的简便技术措施。不须要改变发动机的结构, 有效的燃油添加剂可明显提高内燃机的动力性与经济性^[1]。由于纳米颗粒具有较小的粒度尺寸、较高的面容比和增强的化学反应活性, 近年来在燃料燃烧化学领域备受关注^[2-4]。研究纳米颗粒作为燃油

添加剂具有现实意义。

CeO_2 是一种典型的镧系氧化物, 在一定条件下 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的价态可以相互转化, 并伴随着氧原子的释放和吸收, 因而具有储氧和放氧的功能^[5]。纳米级 CeO_2 由于表面原子配位不全的因素导致其催化活性较高, 并且具有优良的热稳定性。而纳米 Fe 具有超强的反应活性, 是一种高效催化剂。纳米 Fe 颗粒作为燃油添加剂可增加燃料的能量密度,

收稿日期: 2017-02-21; 修回日期: 2017-04-13

作者简介: 王亮(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为柴油机性能及双燃料发动机, E-mail: 404547265@qq.com。

改善液体燃料的消耗,降低有害气体的排放。因此有必要开展有关柴油机使用含有纳米颗粒燃油的试验研究,探究具有代表性的纳米颗粒,如金属单质 Fe、金属氧化物 CeO_2 等对发动机的经济性、缸内燃烧、排放的影响,为纳米颗粒在柴油机中应用提供参考。

1 流态纳米燃料制备与稳定性分析

1.1 流态纳米燃料制备

使用微量天平称取单位体积添加量为 393、786 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的纳米 Fe 颗粒和 357、713 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 CeO_2 、改性 CeO_2 颗粒,配置 50×10^{-6} 、 100×10^{-6} 的流态纳米燃料(表现为悬浊液),并分别记为 Fe-50、Fe-100、 CeO_2 -50、 CeO_2 -100、改性 CeO_2 -50、改性 CeO_2 -100。由于纳米铁粉活性较高,暴露在空气中极易氧化甚至自燃,因此称量在隔绝空气的条件下进行,并在搅拌过程中持续通入氮气防止纳米 Fe 颗粒氧化。改性纳米 CeO_2 为经表面活性剂 Tween-60(聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯)表面处理后的纳米 CeO_2 颗粒。改性方法为:将 10 g 纳米 CeO_2 、1 g Tween-60 加入 100 mL 水中,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中剧烈搅拌 12 h,最后将其离心烘干,完成表面改性。此方法可提高纳米 CeO_2 颗粒的亲油性,有助于其在柴油中的分散和稳定。本文所有的流态纳米燃料的制备均使用超声波搅拌器,功率调至 500 W 搅拌完成,每次搅拌 500 mL,持续时间 15 min。

1.2 流态纳米燃料稳定性分析

图 1 为制备完成的流态纳米燃料与静置 12 h 后样液对比图。可见 6 种流态纳米燃料均出现不同程度的沉淀,且添加量越多沉淀现象越明显,添加量较少的流态纳米燃料相对稳定。

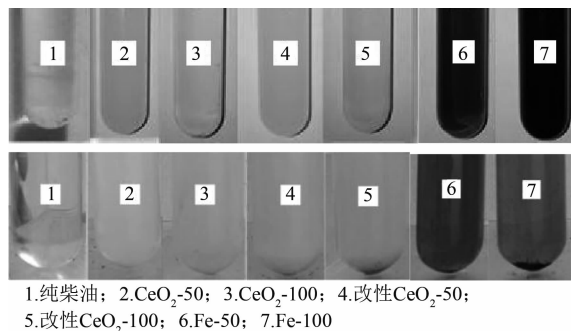


图 1 静置 12 h 前后的流态纳米燃料对比

1.2.1 纳米 CeO_2 颗粒电镜检测

由图 2 观察可知:纳米 CeO_2 颗粒的主要形态以类球形为主,且纳米颗粒间存在团聚现象,纳米

团簇直径大约 100 ~ 200 nm。此外,由于生产工艺的限制,纳米粉末中存在少量的单质钨(如图 2 右所示)。图 3 为电镜图片显示的改性纳米 CeO_2 颗粒,可见改性后纳米 CeO_2 呈直径均匀的球形,平均粒径在 80 nm 左右,颗粒间团聚较少。

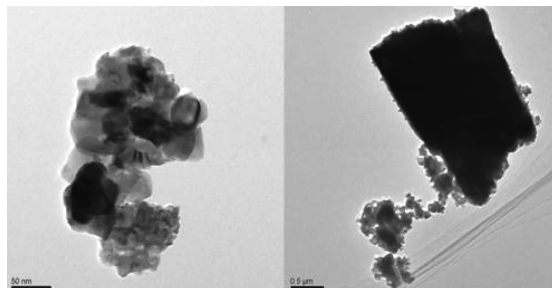


图 2 CeO_2 的 TEM 电镜测试图

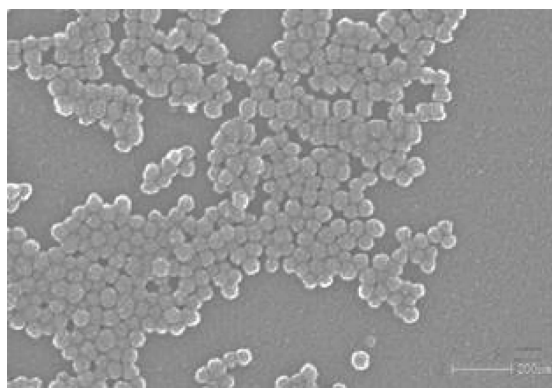


图 3 改性 CeO_2 SEM 电镜测试图片

1.2.2 纳米颗粒粒度分布及平均粒径分析

根据流态纳米燃料中纳米颗粒的粒度分布(图 4)可以看出: CeO_2 -50、 CeO_2 -100 的粒度分布主要集中在 93.4 ~ 120.0 nm、108.3 ~ 128.9 nm,两者的粒度分布带宽接近,都在 400 nm 附近出现大颗粒分布的状况;改性 CeO_2 -50、改性 CeO_2 -100 的粒度分布主要集中在 57.5 ~ 71.0 nm、67.8 ~ 89.5 nm,两者的粒度分布带宽相对一致,均未出现大颗粒分布的状况,证明其分散性稳定;Fe-50、Fe-100 的粒度分布主要集中在 144.7 ~ 332.7 nm、308.8 ~ 316.8 nm,分布带宽较大,相对集中。表 1 为 6 种流态纳米燃料中纳米颗粒的平均粒径。

表 1 6 种流态纳米燃料中纳米颗粒的平均粒径

种类	平均粒径/nm
CeO_2 -50	118.1
CeO_2 -100	149.9
改性 CeO_2 -50	65.4
改性 CeO_2 -100	77.1
Fe-50	237.5
Fe-100	315.3

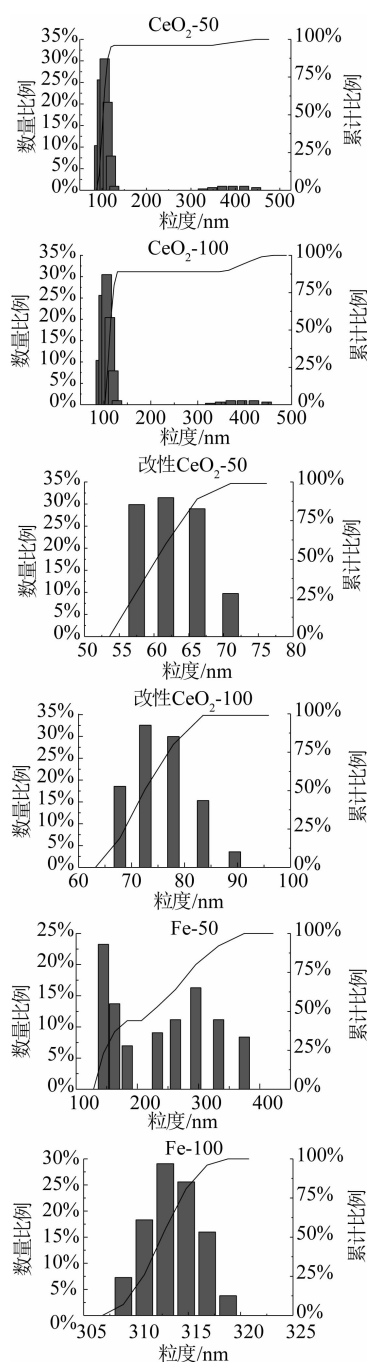


图 4 流态纳米燃料粒度分布图

结合粒度分布图 4 和表 1 可以得出下列结论:

(1) 纳米颗粒在柴油中的分散效果依次为: 改性 $\text{CeO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Fe}$ 。

(2) 以超声波搅拌的方式在柴油中直接添加纳米颗粒难以形成长时间稳定的纳米流态燃料, 纳米 CeO_2 、Fe 颗粒在柴油中存在不同程度的团聚。由于纳米颗粒表面的原子比例较大, 比表面积大, 其表面缺少邻近配位原子, 因此具有很高的活性, 处于能量不稳定的状态; 纳米级别的颗粒表面的不规则性易造成大量的正负电荷聚集, 产生静电力; 同时纳米颗粒在柴油中做不规则热运动, 当颗粒之

间的距离缩短时, 范德华引力远大于两者间的排斥力, 因此纳米颗粒在静电力和范德华力的共同作用下易出现团聚现象。

(3) 纳米颗粒在柴油中的添加量及其表面特性影响它在柴油中的稳定性。由于柴油中纳米颗粒做不规则热运动, 单位体积添加量越大, 流态纳米燃料中纳米颗粒粒度也会随之升高, 并且团聚成大颗粒的概率也越大, 稳定性越差。而改性纳米 CeO_2 表面呈亲油性, 在柴油中分散性更好, 流态纳米燃料的稳定性也更好。

2 试验系统和方法

本文选用 Z2135 柴油机进行相关台架试验, 各试验设备按图 5 所示连接。选取柴油机 1 200 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 下 25%、50%、75%、90% 四个工况点进行相关试验, 测试每种燃料在不同工况下的压力、油耗、排放等特性。试验中为了消除不同种类流态纳米燃料之间相互影响, 更换燃料时先切换到纯柴油模式下运行, 消耗 700 mL (燃油滤器的容积大约 700 mL) 左右柴油后, 再加入下一种须要测试的流态纳米燃料。在更换燃料前须提前使用超声波搅拌器将制备好的燃料再次搅拌均匀, 确保纳米颗粒在柴油中保持足够的分散状态, 防止燃油中出现大颗粒物对柴油机燃油供给系统造成不利影响。

3 试验结果分析

3.1 燃油经济性分析

从图 6、7 中可以看出: 在 25% 低负荷工况下, 流态纳米燃料的消耗率均略高于纯柴油。而 75% 负荷工况下, 流态纳米燃料的燃油消耗率均低于纯柴油, CeO_2 -50、 CeO_2 -100、改性 CeO_2 -50、改性 CeO_2 -100、Fe-50 和 Fe-100 油耗分别降低 2.23%、1.41%、1.28%、0.76%、2.05% 和 1.25%; 其中单位体积添加量较少的流态纳米燃料的油耗更低, 而其他负荷工况下则无明显规律性。理论上纳米 CeO_2 、Fe 颗粒具有催化特性, 而在现有试验条件下, 仅在 75% 工况下表现出积极影响。因此推测系统中可能存在影响燃油消耗的其他因素。纳米颗粒在柴油中会出现团聚现象, 且单位体积添加量越大越严重, 这种未被过滤掉的大颗粒 (甚至达到微米级) 可能会对燃油供给和喷射系统产生消极影响, 不利于燃油雾化, 加剧燃油消耗。这些消极因素与纳米颗粒的催化性共同作用导致燃油消耗的不规律性。由于试验条件的限制, 这一推测有待验证。

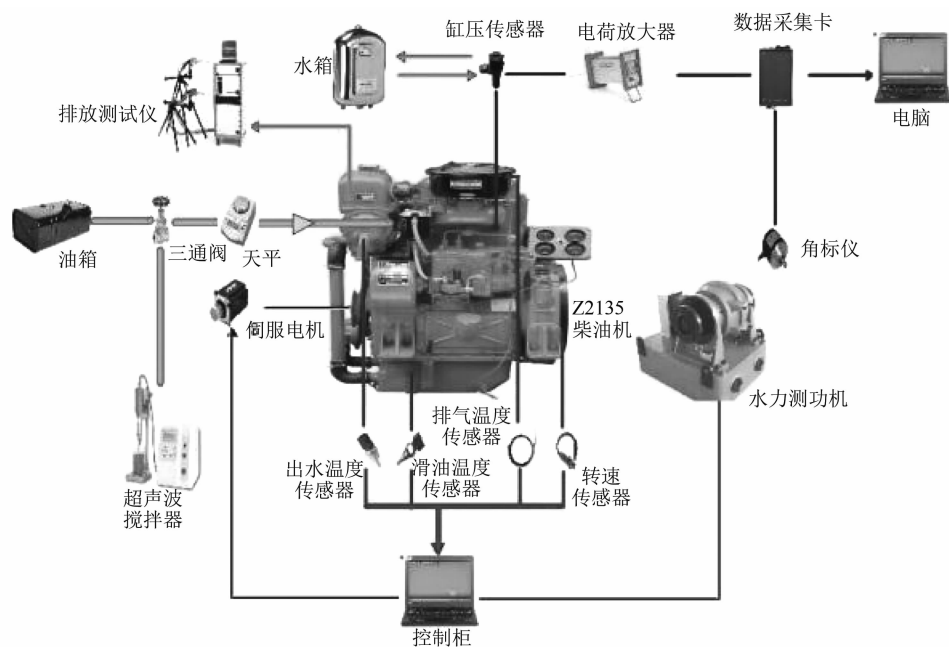


图 5 试验设备连接图

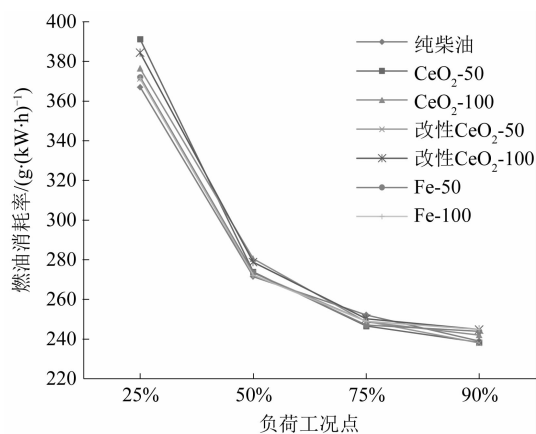


图 6 纳米流态燃料与纯柴油消耗率对比

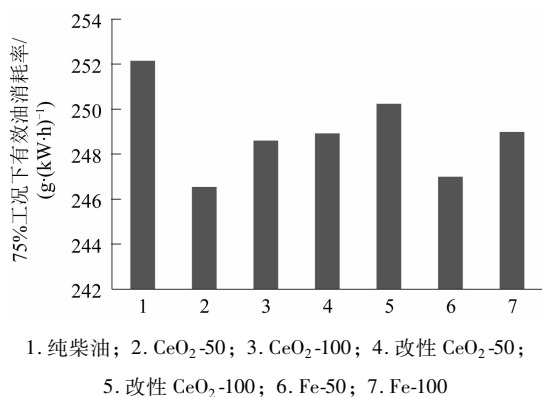


图 7 75%工况下流态纳米燃料与纯柴油消耗率对比

3.2 燃烧规律分析

选取 75% 负荷下对油耗产生较为明显影响的 CeO_2 -50、Fe-50 的燃烧特性曲线，与纯柴油模式下的燃烧特性曲线作对比，进行燃烧规律分析。从图

8 可以看出： CeO_2 -50 使点火时刻略微提前，最高燃烧压力无明显提高，在膨胀阶段， CeO_2 -50 的压力曲线与纯柴油的相差不大，两者的后燃期基本相同。虽然理论上 Ce 可以降低柴油中 C-H 键的活化能^[6]，使燃烧室内的燃油分子高温热解成醛类、醇类化合物增多，促使柴油分子燃烧前反应中的活性自由基增多，加速燃油分子的自燃过程。但在现有试验条件下， CeO_2 -50 对改善缸内燃烧并未表现出明显积极影响。

通过图 9 可以看出：Fe-50 和纯柴油条件下的最高燃烧压力基本相同，对提高缸内燃烧压力未表现出明显促进作用；在后燃期，Fe-50 的膨胀线略低于纯柴油的，说明 Fe-50 燃烧持续时间较短，没有产生严重后燃。此外，从图 10 可以看出：在燃烧初始时刻，Fe-50 的压力升高率略高于纯柴油的，说明纳米 Fe 颗粒的添加有利于促进燃油点燃。由于纳米 Fe 颗粒活性高，在燃烧室高温高压环境下，与氧气接触迅速起火燃烧，提高了柴油点燃概率；同时分散在柴油中的 Fe 颗粒自身具有较高热导率，也促进了燃油的蒸发与点燃。

使用 GT-power 软件对 CeO_2 -50、Fe-50 进行放热规律计算，图 11 所示为与纯柴油对比的放热曲线。可以看出：尽管进行了光顺处理，燃烧放热曲线后期依然产生剧烈的振荡；纯柴油、 CeO_2 -50、Fe-50 放热规律相似，最大放热率出现在 1.8°CA 左右， CeO_2 -50 和 Fe-50 的燃烧始点略早于纯柴油的。因此，在柴油中添加纳米 CeO_2 和 Fe 颗粒，提

高了燃油的着火概率, 但影响较小。

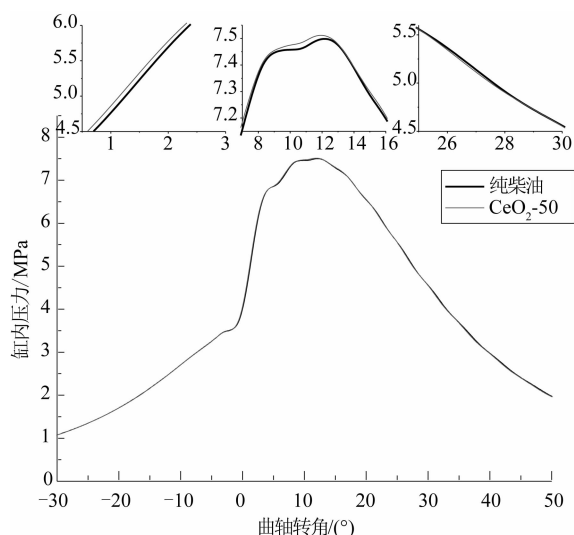


图8 纯柴油与 CeO_2 -50 示工图对比

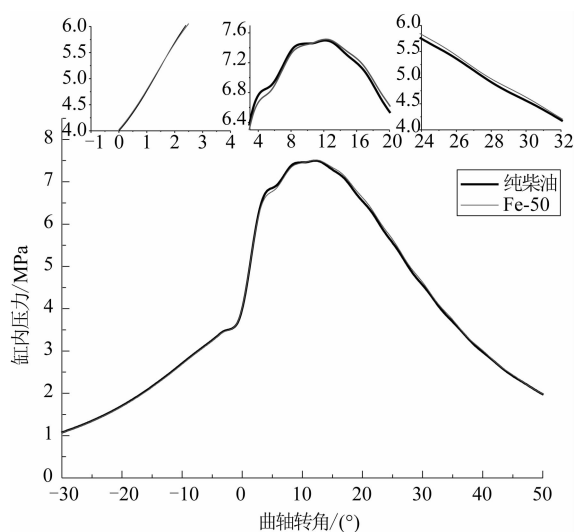


图9 纯柴油与 Fe-50 示工图对比

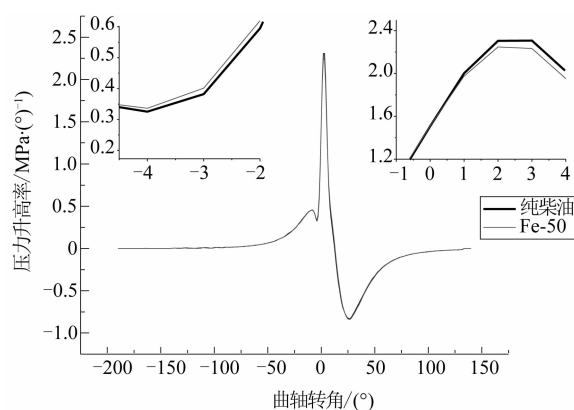


图10 纯柴油与 Fe-50 压力升高率对比

3.3 排放结果分析

图12为75%工况下, 纯柴油和6种流态纳米燃料的 NO_x 、CO、 CO_2 排放情况。可以看出: 在

75%负荷下, 添加纳米 CeO_2 颗粒有利于抑制 NO_x 的生成, 相对于纯柴油, 燃用 CeO_2 -50、 CeO_2 -100、改性 CeO_2 -50、改性 CeO_2 -100, NO_x 排放分别降低 6.9%、7.1%、8.0%、8.5%; CO 排放分别降低 16.8%、20.8%、26.1%、26.7%, 且 CeO_2 添加量越大降低越明显。柴油中添加的纳米 CeO_2 颗粒在气缸内与柴油燃烧产物烃、CO、C 等发生氧化反应, 生成的 Ce_2O_3 具有较强的还原性, 而缸内燃烧产生的 NO、 NO_2 又可由 Ce_2O_3 还原成 N_2 , 改善了 NO_x 排放, 同时, Ce_2O_3 也被氧化成 CeO_2 , 实现了循环利用。至于 CO_2 , 虽然排放量分别有所降低, 但与燃油消耗率降低趋势相近, 因此影响效果不明显。

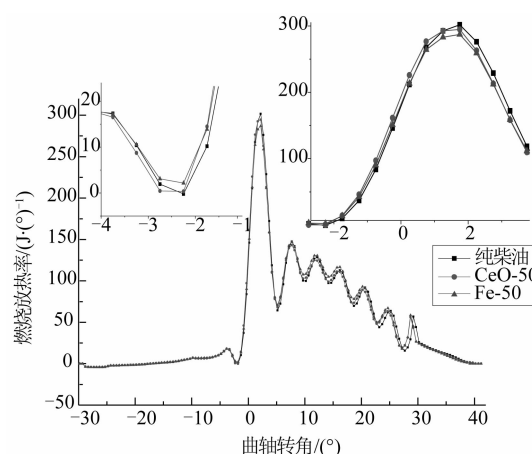
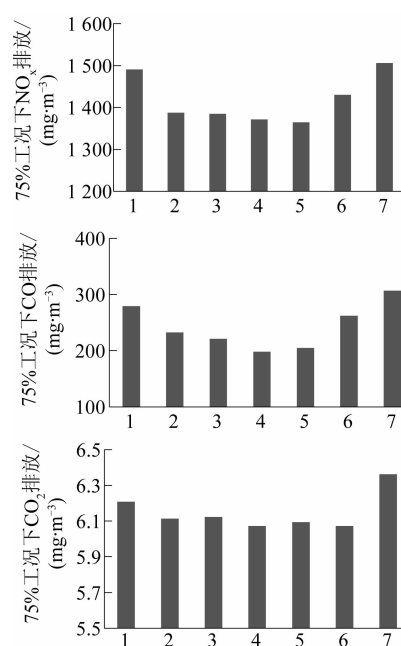


图11 放热曲线对比



1.纯柴油; 2. CeO_2 -50; 3. CeO_2 -100; 4.改性 CeO_2 -50; 5.改性 CeO_2 -100; 6.Fe-50; 7.Fe-100

图12 75%工况下 NO_x 、CO、 CO_2 排放

75% 负荷下燃用 Fe-50, NO_x 、CO、 CO_2 的排放分别降低 4.1%、6.2%、2.2%，此时燃油消耗率降低 2.05%；而燃用 Fe-100, NO_x 、CO、 CO_2 的排放分别增加 1.0%、9.7%、2.5%，此时燃油消耗率降低 1.25%。在目前试验条件下添加微量纳米 Fe 颗粒对改善缸内燃烧未见明显积极影响。而根据油耗结果，燃用 Fe-100 在降低油耗的情况下排放升高，所以其作为燃料直接参与燃烧对排放可能会产生一定的负面影响，但由于 Fe 颗粒微量，影响有限。

4 结 论

(1) 尽管使用的纳米颗粒的原始尺寸属于纳米级，符合研究需要，但柴油中直接添加的纳米颗粒在范德华力作用下易团聚，形成粒径较大的纳米团簇，甚至产生沉淀，不易长时间均匀分散在柴油中，形成稳定的流态纳米燃料。

(2) 纳米颗粒的自身性质和单位体积添加量影响流态纳米燃料的稳定性；而表面具有亲油性的纳米颗粒在柴油中的分散性更好；单位体积添加量较低的流态纳米燃料稳定性更好。

(3) 纳米 CeO_2 、Fe 颗粒的添加对油耗的影响没有明显的规律性，但均在 75% 负荷工况下降低了燃油消耗率。其中表现较好的 CeO_2 -50、Fe-50 分别降低油耗 2.23%、2.08%。

(4) 在目前试验条件下，通过直接添加微量纳米 CeO_2 、Fe 颗粒对改善缸内燃烧的作用不明显。其中 75% 工况下，油耗特性表现较好的 CeO_2 -50、Fe-50 对改善缸内燃烧均未表现出明显促进作用，仅在燃烧初始阶段的压力升高率略高于纯柴油，点火概率有所提高，但影响有限。而其他工况下则未见明显积极影响。

用，仅在燃烧初始阶段的压力升高率略高于纯柴油，点火概率有所提高，但影响有限。而其他工况下则未见明显积极影响。

(5) 微量纳米 CeO_2 的添加改善了 NO_x 、CO 的排放，且随着添加量增大效果越明显；微量纳米 Fe 颗粒的添加对排放的影响不明显。

参考文献

- [1] 梁荣光, 翁仪壁, 简弃非, 等. 燃油添加剂对内燃机性能影响的试验研究 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 1999, 27 (6): 27-40.
- [2] SAJITH V, SOBHAN C B, PETERSON G P. Experimental investigations on the effects of cerium oxide nanoparticle fuel additives on biodiesel [J]. Advances in Mechanical Engineering, 2010 (3): 144-148.
- [3] 纪常伟, 何洪, 马慧, 等. 燃油添加剂对柴油机排放影响的试验研究 [J]. 北京工业大学学报, 2004, 30 (4): 471-473.
- [4] SELVAN V A M, ANAND R B, DAYAKUMAR M U. Effects of cerium oxide nanoparticle addition in diesel and diesel-biodiesel-ethanol blends on the performance and emission characteristics of a CI engine [J]. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2009, 4 (7): 1-6.
- [5] 蒋仕宇, 滕波涛, 袁金焕, 等. CO 在 CeO_2 (111) 表面的吸附与氧化 [J]. 物理化学学报, 2009, 25 (8): 1629-1634.
- [6] 简弃非, 梁荣光, 翁仪壁, 等. 燃油添加剂对降低汽油机油耗和有害排放物的试验研究 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 1999, 27 (7): 98.

《柴油机》杂志广告价目表

版位	尺寸/mm	颜色	定价
封面	205 × 226 (去刊头)	彩色	8000 元/版
封二	210 × 297	彩色	6000 元/版
封三	210 × 297	彩色	4000 元/版
封底	210 × 270 (去条形码)	彩色	5000 元/版
首插页	210 × 297	彩色	5000 元/版
插页	210 × 297	彩色	4000 元/版

注：《柴油机》杂志为双月刊，单月月底出版，全年 6 期。

联系人：高荃，夏斐 电话：021-31310201, 021-31310204