



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

李翔,于慧龙.等容燃烧室法测定柴油衍生十六烷值[J].能源环境保护,2020,34(3):43-47.

LI Xiang, YU Huilong. Determination of diesel fuel derivative cetane number by constant volume combustion chamber[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(3): 43-47.

等容燃烧室法测定柴油衍生十六烷值

李翔,于慧龙*

(成都市环境监测中心站,四川成都 610011)

摘要:为验证等容燃烧室法的准确度和精密度,测定了三种标准燃料的衍生十六烷值。采用等容燃烧室法和标准发动机法测定出厂柴油和成品柴油的衍生十六烷值,基于Bland-Altman方法进行一致性评价。结果表明:等容燃烧室法测定三种标准燃料衍生十六烷值的平均相对误差为-1.31%~1.72%,相对标准偏差为0.33%~1.32%;出厂柴油两种方法测定差值均值为0.02,标准偏差为0.54,一致性界限内单次测定差值最大值为0.9;成品柴油两种方法测定差值均值为0.14,标准偏差为0.57,一致性界限内单次测定差值最大值为0.9。

关键词:大气污染;柴油;十六烷值;等容燃烧室

中图分类号:X830.2

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2020)03-0043-05

Determination of diesel fuel derivative cetane number by constant volume combustion chamber

LI Xiang, YU Huilong*

(Environmental Monitoring Central Station of Chengdu, Chengdu 610011, China)

Abstract: Derivative cetane number of three standard fuels was determined to verify the accuracy and precision of the constant volume combustion chamber method. The derivative cetane number of refinery diesel and refined diesel was determined by constant volume combustion chamber and standard motor methods, which was also called compression ratio method (CFR). The consistency of the results was evaluated by Bland-Altman method. The results showed that the mean relative error of constant volume combustion chamber method was -1.31% ~ 1.72%, and the relative standard deviation was 0.33% ~ 1.32%. The mean difference of refinery diesel between the above two methods was 0.02, and the standard deviation was 0.54. The maximum value of the single measurement difference within the consistency limit was 0.9. For the finished diesel, the mean difference between two methods was 0.14, and the standard deviation was 0.57. The maximum value of the single measurement difference within the consistency limit was also 0.9.

Key Words: Air pollution; Diesel; Cetane number; Constant volume combustion chamber

0 引言

生态环境部在2019年发布了《中国空气质量改善报告(2013-2018年)》,报告显示2013年以来我国多项大气污染物浓度大幅下降,但臭氧浓

度呈现上升趋势^[1]。臭氧是光化学烟雾的主要成分,机动车尾气排放的氮氧化物则是重要的臭氧前驱物^[2]。中国工程院院士、清华大学环境学院院长贺克斌教授曾表示说:“柴油机是中国大气污染的重要来源,柴油车高排放区域与我国区域性

收稿日期:2020-03-21

第一作者简介:李翔(1984-),男,四川彭州人,高级工程师,主要从事生态环境监测工作。E-mail:327596157@qq.com

通讯作者简介:于慧龙(1980-),男,河北辛集人,工程硕士,主要从事生态环境监测工作。E-mail:12895246@qq.com

污染严重地带重叠度很高。加强对柴油机排放控制,对中国大气污染防治至关重要。”2015年的相关统计数据显示,仅占机动车总量12.6%的柴油车,其氮氧化物和颗粒物的排放量分别占机动车排放总量的69%和99%以上^[3]。目前,我国的柴油用量已经超过汽油用量,柴油品质直接影响机动车尾气污染物排放,因此控制柴油成品质量非常关键。十六烷值(DN)是衡量柴油燃烧性能的主要指标,准确、快速测定柴油十六烷值对保证油品质量,减少机动车尾气排放,降低臭氧、氮氧化物和颗粒物浓度,保护大气环境具有重要意义。

我国现行柴油十六烷值测定的标准方法主要是标准发动机法(GB/T 386—2010)^[4],也叫压缩比法,简称为CFR法,该标准方法基于美国材料实验协会标准(ASTM D613)^[5]转化而来,已于2011年5月1日起实施,在使用中存在着应用面窄、操作复杂、耗时长、成本高等缺点。石油化工行业标准的柴油着火滞后期和导出十六烷值的测定等容燃烧法(NB/SH/T 0883—2014)^[6],简称为CVCA法,是基于美国材料实验协会标准(ASTM D6890)转化而来,已于2014年11月1日起实施,该行业方法较发动机法自动化程度有所提高,但是同样需要大量的人工操作及控制过程,试验步骤繁琐。等容燃烧室法测定柴油着火延迟和燃烧延迟衍生十六烷值(DCN),简称为CVCC法,是基于美国材料试验协会标准(ASTM D7668)^[7],利用向体积恒定的、装有高温压缩空气的燃烧室中直接喷射柴油的方法来测量着火延迟和燃烧延迟,然后用方程将着火延迟和燃烧延迟测定值换算成衍生十六烷值。该方法是测定柴油十六烷值方法的一大进步,目前我国对这一新方法尚未开展研究和应用^[8-10]。

1 试验部分

1.1 测量原理

用等容燃烧室法测定柴油点火延迟和燃烧延迟衍生十六烷值方法原理如下,将一小份样本喷入加热温控定容并且已经充满符合质量要求压缩空气的燃烧室内。每次喷油都会产生一个压缩着火燃烧周期,并由压力传感器监控整个过程。从启动喷油电磁阀的电子信号产生开始,到燃烧周期内产生的燃烧压力波上的两个特定点为止,在

这段时间内测定着火延迟和燃烧延迟的时间。整个过程包括5次初步喷油周期,随后还有15次喷油周期用来分析样本。着火延迟和燃烧延迟的测量数值需要在随后的15次喷油周期中得到审核,使用Peirce准则去除异常值,剩余数据分别取平均值。最后,使用转换公式将着火延迟平均值和燃烧延迟平均值转化成衍生十六烷值。着火延迟和燃烧延迟时间与压力关系见图1所示。

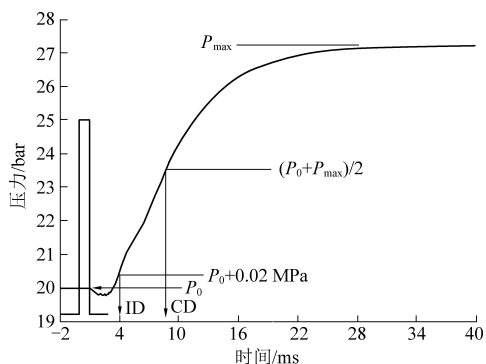


图1 着火延迟和燃烧延迟时间与压力关系

1.2 仪器和试剂

本试验采用德国Herzog的CID510型柴油十六烷值机,该仪器采用综合自动分析测试系统,主要由燃烧室、喷油系统、冷却系统、仪器传感器、压缩气体调节器、计算机化控制、数据采集、数据分析以及汇报系统等组成。仪器结构组成见图2。

校准参考物质以50:50比例混合的十六烷和2,2,4,4,6,8,8—七甲基壬烷混合物,精度为0.01%;质量控制样品是稳定均质柴油,与常规测试使用的典型燃料样品具有相同的物理和化学性质。

1.3 样品准备和测定

采样容器均采用2L的镀铬铁听筒,为了防止柴油样品的膨胀因素,取样量均为容器的80%容积。采样后样品的运输均在避光、防止暴晒且温度在18~32℃环境下,由采样地点运输到实验室。

先用少量样品清洗导杆和螺纹以及样品储存容器,再往仪器中注入定量样品并全部输入到燃油喷射系统,启动仪器自动着火延迟和燃烧延迟测定步骤,试验结束后测量结果内容自动显示在电脑屏幕上。通常等容燃烧室法一个样品测试时间约为30min。

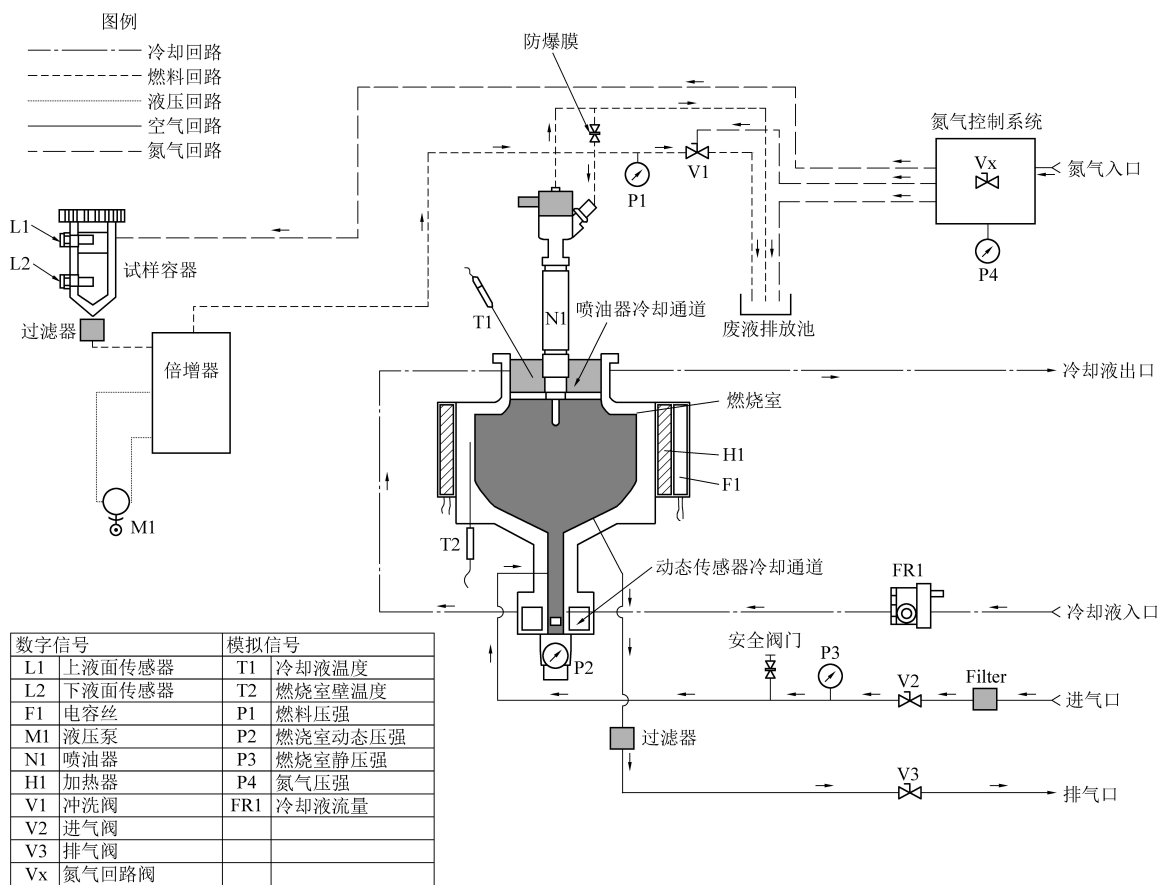


图 2 仪器结构组成

2 结果与分析

2.1 方法检出范围

本试验方法的着火延迟时间范围是 1.9 ~ 25 ms, 燃烧延迟时间范围是 2.5 ~ 160 ms, 衍生十六烷值的区间范围是 15 ~ 100 CN。

测定的着火延迟和燃烧延迟的平均值, 可以通过公式转换衍生十六烷值, 计算多元方程式如下:

$$DCN = 13.028 + \left(\frac{-5.3378}{ID} \right) + \left(\frac{300.18}{CD} \right) + \left(\frac{-1267.90}{CD^2} \right) + \left(\frac{3415.32}{CD^3} \right)$$

式中, DCN (derived cetane number) —— 衍生十六烷值;

ID (ignition delay) —— 着火延迟值;

CD (combustion delay) —— 燃烧延迟值。

2.2 准确度和精密度

准确度是指在一定实验条件下多次测定的平均值与真值相符合的程度。关于方法的准确度, 可用标准物质来进行评估。如果误差是在标准物质的允许限之内, 或相对误差小于 10%, 则表明方

法是可信的。

平均相对误差计算公式如下:

$$\bar{R} = \frac{\bar{X} - U}{U}$$

式中, \bar{R} —— 平均相对误差;

\bar{X} —— 测定值的平均数。

U —— 标准值

精密度是指在受控条件下重复分析样品所得测定值的一致程度, 可以用相对标准偏差来表示。它反映分析方法或测量系统所存在随机误差的大小, 反映了多次测量某一量时的测定值的离散程度, 相对标准偏差最好小于 5%, 不应超过 10%。

标准偏差 (SD) 计算公式如下:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

式中, SD —— 标准偏差;

N —— 重复测定次数, $N = 8$;

X_i —— 各次测定值;

\bar{X} —— 测定值的平均数。

相对标准偏差 (RSD) 计算公式如下:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100\%$$

式中, RSD ——相对标准偏差。

本次准确度和精密度试验采用二级副标准燃料, 配制成测定范围内高、中、低不同的三种十六

烷值, 在一天内分别测定 8 次, 测定条件相同, 记录测定结果。分别计算三种十六烷值测定结果的平均值(\bar{X})、平均相对误差(\bar{R})、标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)。

试验数据和计算结果见表 1。

表 1 准确度和精密度试验数据和计算结果

CN

二级副 标准燃料	等容燃烧室法(CVCC)测定衍生十六烷值								平均值 \bar{X}	平均相 对误差 $\bar{R}/\%$	标准偏差 SD	相对标 准偏差 $RSD/\%$
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次	8次				
50.3	49.7	49.8	49.8	49.4	49.5	49.5	49.7	49.8	49.65	-1.31	0.162	0.33
47.2	48.2	48.9	47.8	48.0	47.6	48.3	47.7	47.6	48.01	1.72	0.453	0.94
37.4	36.3	37.0	37.5	37.0	37.4	37.7	37.9	37.5	37.29	-0.32	0.492	1.32

根据表 1 试验数据和计算结果可知, 高、中、低不同的三种十六烷值的平均相对误差(-1.31%~1.72%)均小于 10%, 表明该方法准确度是可信的; 三种十六烷值的相对标准偏差(0.33%~1.32%)均小于 5%, 表明该方法精密度很高, 符合要求。

2.3 不同测定方法的结果比较

本试验选取某大型炼化企业的出厂柴油, 样

品均采用出厂油罐车的底部样, 随机抽取 20 份样品。另选取了若干加油站的 20 个加油枪进行样品取样, 加油站涉及中石化、中石油等不同品牌。测试样品均放在实验室避光处存储, 分别用等容燃烧室法和标准发动机法对出厂柴油进行测试^[11], 测定结果见表 2。

表 2 不同方法测定数据

CN

样品序号	出厂柴油(炼油厂)			成品柴油(加油站)			
	CVCC 法	CFR 法	差值	样品序号	CVCC 法	CFR 法	差值
1#	56.5	56.4	0.1	1#	54.8	54.3	0.5
2#	55.7	54.9	0.8	2#	52.8	52.8	0.0
3#	57.4	56.5	0.9	3#	53.0	53.1	-0.1
4#	52.9	54.2	-1.3	4#	52.1	52.9	-0.8
5#	54.6	54.5	0.1	5#	51.8	52.6	-0.8
6#	54.1	54.3	-0.2	6#	56.4	56.6	-0.2
7#	56.5	56.7	-0.2	7#	54.2	54.4	-0.2
8#	54.4	54.1	0.3	8#	49.6	48.9	0.7
9#	56.4	56.2	0.2	9#	53.2	53.0	0.2
10#	55.9	56.0	-0.1	10#	49.0	48.9	0.1
11#	54.7	54.0	0.7	11#	53.5	52.7	0.8
12#	55.5	56.2	-0.7	12#	49.0	48.6	0.4
13#	56.4	56.9	-0.5	13#	48.9	48.1	0.8
14#	55.3	55.9	-0.6	14#	57.2	56.6	0.6
15#	56.9	57.0	-0.1	15#	48.4	47.7	0.7
16#	54.4	53.9	0.5	16#	51.9	52.9	-1.0
17#	54.5	54.1	0.4	17#	55.3	54.4	0.9
18#	56.2	55.9	0.3	18#	55.7	55.7	0.0
19#	54.3	54.2	0.1	19#	54.1	53.7	0.4
20#	56.3	56.5	-0.2	20#	51.4	51.6	-0.2
均值	55.4	55.4	0	均值	52.6	52.5	0.1

Bland - Altman (简称 B - A) 分析最初是由 Bland JM 和 Altman DG 于 1986 年提出的,常用于评价两种测量方法的一致性^[12]。试验采用 B - A 法对不同测定方法的结果进行分析,出厂柴油和成品柴油的测量数据 B - A 图分别见图 3、图 4。

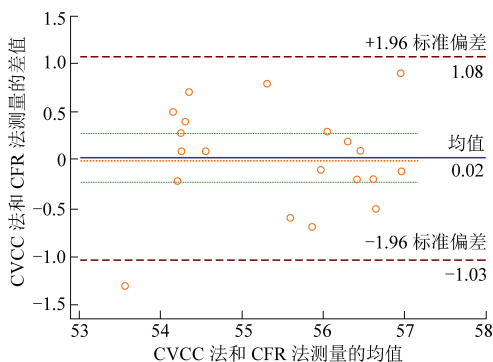


图 3 出厂柴油不同方法测量数据 B - A 分析图

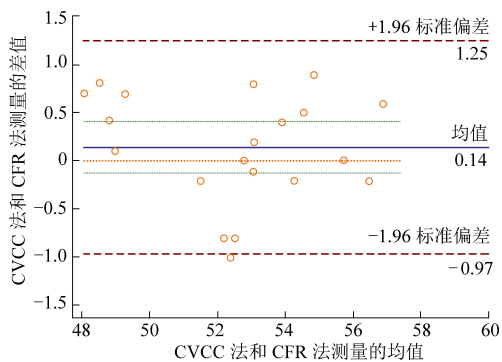


图 4 成品柴油不同方法测量数据 B - A 分析图

从图 3 可以看出,出厂柴油两种方法测定差值均值为 0.02,标准偏差为 0.54,5% (1/20) 的点在 95% 一致性界限以外。在一致性界限范围内,两种方法单次测定差值绝对值最大值为 0.9,小于柴油十六烷值测定法 (GB/T386—2010) 的再现性要求,因此可以认为两种方法测定出厂柴油的结果具有良好的一致性。

从图 4 可以看出,成品柴油两种方法测定差值均值为 0.14,标准偏差为 0.57,5% (1/20) 的点在 95% 一致性界限以外。在一致性界限范围内,两种方法单次测定差值绝对值最大值为 0.9,小于柴油十六烷值测定法 (GB/T386—2010) 的再现性要求,因此可以认为两种方法测定成品柴油的结果具有良好的一致性。

3 结论

等容燃烧室法测定三种标准燃料的平均相对

误差为 -1.31% ~ 1.72%,表明方法准确度可信;测定三种标准燃料的相对标准偏差为 0.33% ~ 1.32% 之间,表明方法精密度高。

对不同测定方法进行 B - A 分析,出厂柴油两种方法测定差值均值为 0.02,标准偏差为 0.54,并且一致性界限内单次测定差值最大值为 0.9,表明两种方法测定出厂柴油一致性良好;成品柴油两种方法测定差值均值为 0.14,标准偏差为 0.57,并且一致性界限内单次测定差值最大值为 0.9,表明两种方法测定成品柴油一致性良好。

等容燃烧室法仪器操作简便,数据稳定,并且污染小、成本低、速度快,是一种新型的柴油十六烷值测定方法。该方法可以准确、快速测定柴油十六烷值,进而可以保证柴油品质,减少柴油尾气排放造成的大气污染。

参考文献

- [1] 生态环境部. 中国空气质量改善报告 (2013—2018 年) [EB/OL]. (2019-06-06) [2020-03-21]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk15/201906/t20190606_705778.html.
- [2] 秦庆辉. 城市机动车尾气污染对人体的危害及防治措施 [J]. 辽宁师专学报 (自然科学版), 2011, 13 (2): 62-64.
- [3] 戴丽. 不可忽视的柴油尾气污染 [J]. 节能与环保, 2017 (2): 36-37.
- [4] GB/T 386—2010. 柴油十六烷值测定法 [S].
- [5] ASTM D613—08. Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil [S].
- [6] NB/SH/T 0883—2014. 柴油着火滞后期和导出十六烷值的测定—等容燃烧法 [S].
- [7] ASTM D7668—17. Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method [S].
- [8] 宗丽娜. 柴油十六烷值测定方法的研究进展 [J]. 山东化工, 2015, 44 (8): 59-61+64.
- [9] 王正方. 近红外分析仪测定柴油十六烷值分析方法的建立 [J]. 石油化工技术与经济, 2015, 31 (1): 31-34.
- [10] 张会成, 付伟, 郭亚平, 等. 风量调节法测定柴油十六烷值的方法研究 [J]. 石油炼制与化工, 2017, 48 (8): 90-93.
- [11] 吴振中, 万玲玲. 压缩比法与风量调节法测定柴油十六烷值的对比 [J]. 石油库与加油站, 2018, 27 (2): 30-32+5-6.
- [12] 李镒冲, 李晓松. 两种测量方法定量测量结果的一致性评价 [J]. 现代预防医学, 2007, 34 (17): 3263-3266+3269.