

低硫柴油直喷燃烧超细颗粒排放特性研究

刘炜, 张武高, 李新令, 朱磊, 黄震

上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240;

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

E-mail: lw7413@sjtu.edu.cn

2008-10-27 收稿, 2009-02-24 接受

高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(批准号: 20070248024)

摘要 对比研究了燃用普通柴油和低硫柴油其排气超细颗粒数量浓度分布及化学成分特征. 结果表明, 相对于燃用普通柴油, 燃用低硫柴油其排气总颗粒质量浓度略有降低, 而数量浓度显著降低, 且降幅随负荷和转速增大. 燃用普通柴油和低硫柴油其排气微粒数浓度粒径分布曲线形状基本相似, 同一测试工况下, 相对于燃用普通柴油, 燃用低硫柴油其排气积聚模态微粒数量浓度变化较小, 而核模态微粒排放显著降低. 发动机排气微粒主要由 C, O, Cl, S, Si, Ca, Na, Al, K 元素组成, 燃用普通柴油和低硫柴油其排气微粒元素组成基本相似, 但燃用低硫柴油排气微粒中没有发现 S 元素. 排气微粒中挥发性有机物(SOF)主要成分有饱和烷烃(碳原子数为 C₁₅~C₂₆)、有机酸酯和多环芳烃等. 燃用低硫柴油时微粒采样中未发现多环芳烃.

关键词

低硫柴油
超细颗粒
数量浓度

毒理学研究表明, 空气中的超细颗粒物($D_p < 100$ nm)能附着大量有毒物质, 通过呼吸道进入人体并对人体造成严重危害^[1,2]. 柴油机排放的微粒直径为 3 nm 到 1 μ m, 数量浓度高达 $10^7 \sim 10^9$ 个/cm³, 是城市大气中超细颗粒的重要来源^[3,4]. 因此, 目前国内外广泛开展了柴油机超细颗粒排放研究^[5~7]. 柴油机排放微粒通常按粒径分为核模态($D_p < 50$ nm)和积聚模态($D_p > 50$ nm). 颗粒的质量排放主要由积聚模态决定. 核模态在排气总质量中所占比例为 1%~10%, 但其数量浓度却占排气总颗粒数量的 90%以上^[8,9]. 近年来, 随着高压共轨、废气再循环和颗粒捕集器等发动机新技术的广泛应用, 柴油机颗粒或气体的质量排放显著下降. 但最近研究^[10,11]表明, 某些低质量排放的发动机会产生更多的核模态微粒. 单纯的发动机技术并不能降低发动机排放微粒的数量浓度. 一些研究^[12,13]表明, 硫酸盐是发动机排放的超细颗粒的重要组成部分. Li 等人^[14]发现燃用无硫GTL (gas-to-liquids)燃料, 其排气超细颗粒数量浓度相对于燃用柴油大大降低.

目前排放法规只针对颗粒物(PM)的质量排放, 而硫酸盐占 PM 质量的比例很小, 因此一直以来, 燃料硫含量对排放颗粒数量浓度的影响并没有得到足够的重视. 国内这方面的工作未见报道.

本文采用 TSI 公司生产的 3034 型扫描迁移颗粒粒径分析仪, 通过应用自行设计的单级颗粒稀释采样系统, 对比研究了燃用普通 0[#]柴油和低硫柴油的排气超细颗粒排放特性, 包括排气超细颗粒的数量浓度、粒径分布和化学组成.

1 试验装置与方法

1.1 试验发动机与燃料

试验用柴油机为东风 4BTAA 型柴油机. 该柴油机为增压中冷直喷柴油机, 其具体参数如表 1 所示. 试验用燃料有 0[#]普通柴油和低硫柴油, 燃料的基本理化参数见表 2. 其中, 0[#]柴油为普通市售柴油, 其硫含量为 400 mg·kg⁻¹, 而低硫柴油几乎不含硫.

引用格式: 刘炜, 张武高, 李新令, 等. 低硫柴油直喷燃烧超细颗粒排放特性研究. 科学通报, 2009, 54: 1773~1778

Liu W, Zhang W G, Li X L, et al. Characteristics of ultrafine particle from a compression-ignition engine fueled with low sulfur diesel. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0304-2

表 1 发动机的技术参数

型号	东风 4BTAA 柴油机
气缸数	4
缸径 × 行程/mm × mm	102 × 120
排量/L	3.92
压缩比	17.5
标定转速/r · min ⁻¹	2800
标定功率/kW	92
最大扭矩/N · m	410
最大扭矩转速/r · min ⁻¹	1650
喷油器型式	长型多孔式
燃烧室形状	开口 ω 型

表 2 燃料基本理化参数

性质	0#柴油	低硫柴油
密度/g · mL ⁻¹ (20)	0.834	0.823
沸点/	>180	>175
十六烷值	51	72
低热值/MJ · kg ⁻¹	42.5	43.0
硫含量/mg · kg ⁻¹	400	<1
芳烃含量(%)	27.7	0.6

1.2 数量浓度测试及稀释系统

排气超细颗粒数量浓度分布采用 TSI 公司的 3034 型扫描迁移颗粒粒径分析仪(SMPS)测量, 其进气流量为 1 L/min, 颗粒测量粒径范围为 10~487 nm, 共分 54 个粒径分级, 每 3 min 完成整个粒径范围的一个扫描, 总颗粒数量浓度测试浓度范围为 10²~10⁷ 个/cm³.

测试法规要求 [15], 稀释通道内气体流动状态为紊流(Re>4000), 稀释通道要有足够的长度以便排气与稀释空气充分混合. 对于部分流取样形式, 稀释通道管径最小为 75 mm. 发动机排气顺气流引入稀释通道后通过一混合孔板与稀释空气完全混合, 为保证排气有充足的时间在稀释通道内与空气混合均匀, 且稀释通道内发生的成核、凝并和凝结等反应达到相对平衡, 而使稀释排气颗粒特征趋于稳定, 要求排气引入稀释通道的入口处和颗粒取样处之间距离为 10 倍管径. 本文所采用的颗粒稀释采样系统由自行研制 [16]. 稀释通道尺寸系根据发动机排量、通道的排气引入量及合适的稀释比计算得出, 其内径 150 mm, 全长 2.3 m, 从排气引入管混合口处到颗粒取样探头间距离为 1.5 m. 如图 1 所示, 柴油机部分排气经引入管至稀释通道, 在稀释通道中与经过过滤的稀释空气稀释混合后引入 SMPS 进行测试. 为防止气态前驱物在管壁上凝结, 引入管要尽可能的短, 并使用加

热装置, 使引入管内气流温度保持在 300 以上.

稀释比例的确定是通过同时测试排气管和稀释后的混合气中的 CO₂ 的浓度而得到. 稀释比例计算公式为

稀释比例=
$$\frac{\text{排气CO}_2\text{浓度} - \text{背景CO}_2\text{浓度}}{\text{稀释后CO}_2\text{浓度} - \text{背景CO}_2\text{浓度}}. \quad (1)$$

试验中稀释比为(200±20). 下文得到颗粒数浓度均为减掉通道内颗粒背景浓度后的结果.

1.3 成分分析方法

在 2500 r/min, 平均有效压力 0.96 MPa 条件下, 采用 47 mm 高纯硅硼酸微孔玻璃纤维滤纸(孔径 0.7 μm, Whatman 公司)采集排气颗粒物(如图 1), 进行化学成分分析. 玻璃纤维滤膜采样前置于马弗炉中 450 下焙烧 4~5 h, 滤膜采样前后均在 25 , 相对湿度 (RH)50%下进行称量. 采样后, 对很小一部分微粒样品采用场发射扫描电子显微镜与能谱联用(SEM-EDX, 美国 FEI 公司/英国 OXFORD 公司, 型号为 FEI SIRION 200/INCA OXFORD) 分析微粒的形貌和元素组成, 扫描电子显微镜加速电压为 20 kV, 分辨率为 1.0 nm, 能谱工作电压为 20 kV. 将剩下的微粒样品使用二氯甲烷(CH₂Cl₂)萃取, 萃取提取液浓缩后用气相色谱-质谱联用分析仪(AutoSystem XL GC/Turbo-Mass MS, 美国 Perkin Elmer 公司)分析其中可溶性有机物(SOF), 分析条件为: 进样温度为 300 , 不分流, 流量为 1.0 μL; DB-5MS 型色谱柱为 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱温为 60 保持 2 min, 以 5 /min 升至 140 保持 0 min, 以 4 /min 升至 305 保持 0.75 min; 载气为氦气(99.999%); 电子轰击 EI 电子能量为 70 eV; 扫描范围为 33~600. 将去除了有机物的微粒样品用去离子水萃取, 萃取提取液浓缩后采用离子色谱仪(MIC IC, 瑞士万通公司)进行硫酸根分析, 其测试条件为: 检测器温度: 25~45 , 测量范围: 0~100 μs/cm 到 0~10000 μs/cm, 电子漂移小于设定测量范围的 0.0013%/h · ⁻¹, 电位范围: -2.0~+2.0 V, 柱温箱温度范围: +5.0~60.0 , 温度稳定性: ±0.1 . 去除 SOF 和硫酸盐的颗粒样品再用碳硫分析仪(HCS-040G, 上海德凯仪器公司)进行碳分析, 得到干碳烟(DS)的含量. SOF 质量由颗粒总质量减去 DS 质量和硫酸根质量得到. 滤膜采样时间约 20 min, 采样体积约为 1 m³, 采样条件与 SMPS 测试相同. 其中, 稀释比例为 200±20, 温度小于 52 .

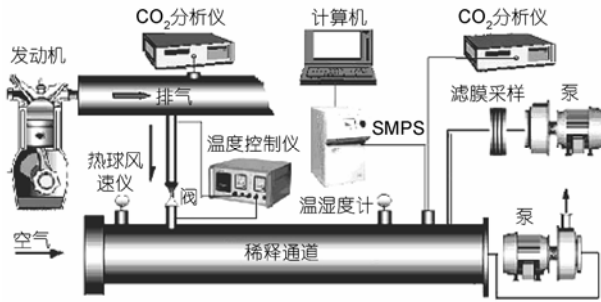


图1 颗粒稀释采样系统

2 结果与讨论

2.1 总颗粒数量浓度与质量浓度

图2为中间转速(1500 r/min)和高转速(2500 r/min)下,普通柴油和低硫柴油排气总颗粒(10~487 nm)数量浓度和质量浓度。由图可知,数量浓度和质量浓度均随转速和负荷增大。对于排气总颗粒数量浓度,低硫柴油相对普通柴油显著降低,且降低幅度随负荷和转速增大。在2500 r/min,平均有效压力(BMEP)为0.96 MPa工况下,低硫柴油排气总颗粒数量浓度相

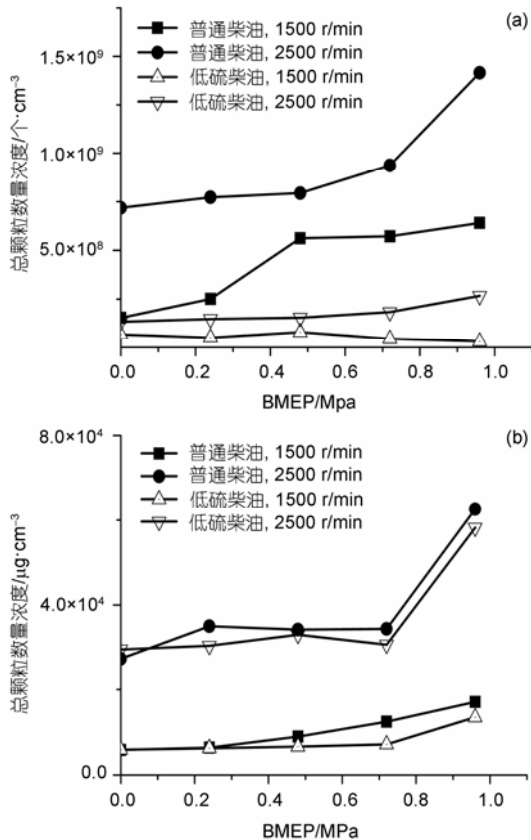


图2 总颗粒数量浓度与质量浓度
(a) 数量浓度; (b) 质量浓度

对普通柴油降低了81.6%。对于排气总颗粒质量浓度,低硫柴油相对普通柴油略有降低,其降低幅度远小于数量浓度。

低硫柴油相对普通柴油其排气总颗粒数量浓度的减少可能是因为二者硫含量的差异。Kleeman等人^[17]和Schneider等人^[18]的研究均发现硫酸盐是柴油机排气核模态微粒的主要成分,而核模态微粒数量占排气总颗粒数量的90%以上。由于低硫柴油中硫含量相对普通柴油低得多,因此低硫柴油排气总颗粒数量浓度显著降低。然而,核模态微粒占柴油机总颗粒质量排放比例很小,因此核模态微粒的大量减少并没有使得排气总颗粒质量浓度大幅降低。

2.2 排气数量浓度粒径分布

图3和4分别给出了1500和2500 r/min时,两种负荷下燃用普通柴油和低硫柴油排气微粒数量浓度粒径分布。由图可知,燃用两种燃料排气微粒数量浓度粒径分布曲线形状基本相似,均呈包含核模态(峰值粒径为10~30 nm)和积聚模态(峰值粒径为50~200 nm)的双峰分布。测试工况下,普通柴油排气

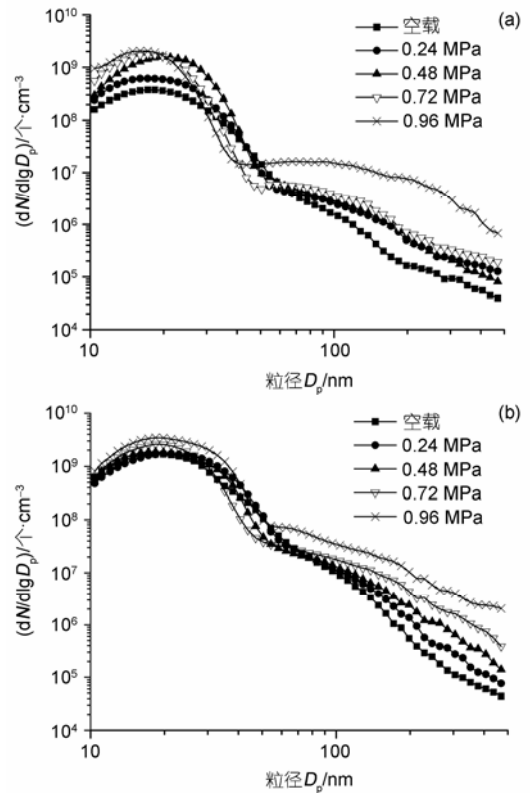


图3 普通柴油排气超细颗粒数量浓度粒径分布
(a) 1500 r/min; (b) 2500 r/min

核模态峰值高出积聚模态峰值2个数量级,而低硫柴油排气核模态峰值高出积聚模态1个数量级.相同测试工况下,两种燃料排气积聚态微粒浓度峰值比较接近,而对于核模态微粒,燃用低硫柴油时其排气浓度峰值相对燃用普通柴油明显降低.另外由图5给出的积聚态和核模态数量浓度统计可以看出,燃用两种燃料其排气中两种模态微粒均随转速和负荷增大;同一工况下,燃用普通柴油和低硫柴油其排气积聚模态微粒数量浓度变化不明显;而对于核模态微粒,燃用普通柴油时其数量浓度则远大于燃用低硫柴油.

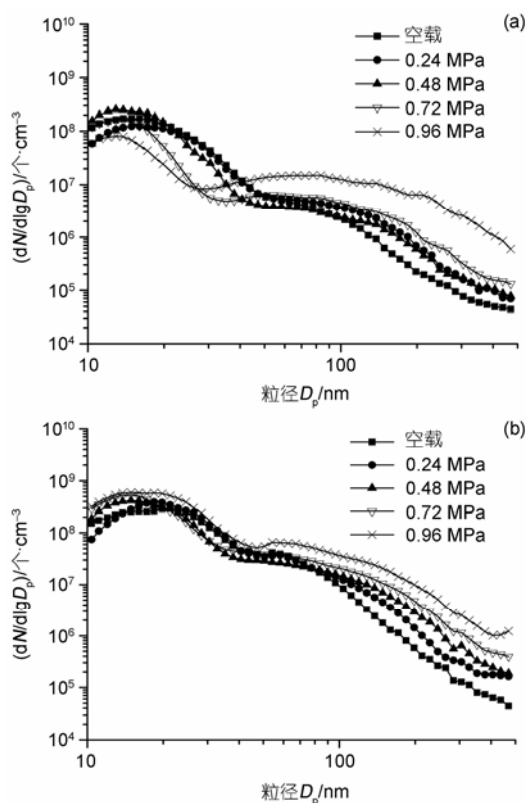


图4 低硫柴油排气超细颗粒数量浓度粒径分布
(a) 1500 r/min; (b) 2500 r/min

积聚态微粒($D_p > 50$ nm)主要是由柴油或润滑油经不完全燃烧而产生的一次碳粒(D_p 为2 nm左右)聚积成团并凝结吸附HC和硫酸盐等挥发和半挥发组分形成.核模态微粒(D_p 为10~50 nm)成因相对复杂,通常认为是由燃烧室内形成的一次碳粒及硫酸和HC等气态前体物在排放稀释过程中成核形成的二次颗粒(成核作用受环境温度、湿度、排气中已有颗粒浓度、比表面积及系统的沉积和挥发等因素影响^[19,20]).燃用普通柴油和低硫柴油其排气积聚模态微粒数量浓

度变化较小可能是由于碳颗粒的生成主要由发动机的参数(如喷油提前角,喷油压力等)控制^[21,22],燃料性质对其影响较小.对于核模态微粒,硫酸盐是其主要数量组成,而低硫柴油中硫含量相对普通柴油低得多,因此低硫柴油排气总颗粒数量浓度显著降低.

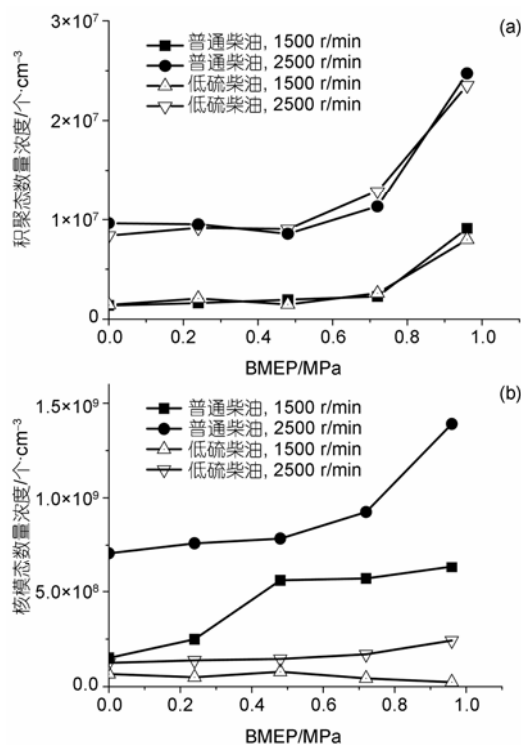


图5 积聚态和核模态微粒数量浓度
(a) 积聚模态; (b) 核模态

2.3 排气颗粒成分分析

图6为滤膜上超细微粒典型扫描电子显微镜照片.由图可知,发动机排气中超细颗粒有单个的微粒,也有积聚成团的各种粒径的粒子,大粒子主要由10~60 nm的小颗粒积聚而成,试验中燃用两种燃料其排气超细颗粒形貌相似.图7为同一工况下,燃用两种燃料其排气滤膜样品的能谱图.由图可知,发动机排气微粒主要由C, O, Cl, S, Si, Ca, Na, Al, K组成,燃用普通柴油和低硫柴油其排气微粒元素组成基本相似,但燃用低硫柴油排气微粒中没有发现S元素.Jung等人^[23]的研究表明,排气微粒中的C, O, Cl, S, Si主要源自燃料,而金属元素主要源自燃料添加剂和润滑油.由表3所示的颗粒化学组分质量百分含量可见,燃用低硫柴油排气微粒硫酸根离子浓度极低,而SO₄的含量变化较小.可见,燃用低硫柴油其排气超

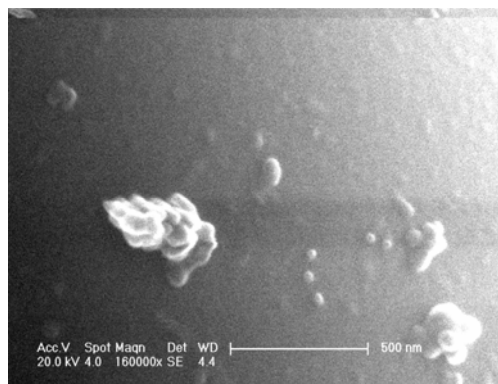


图 6 超细颗粒典型形貌特征

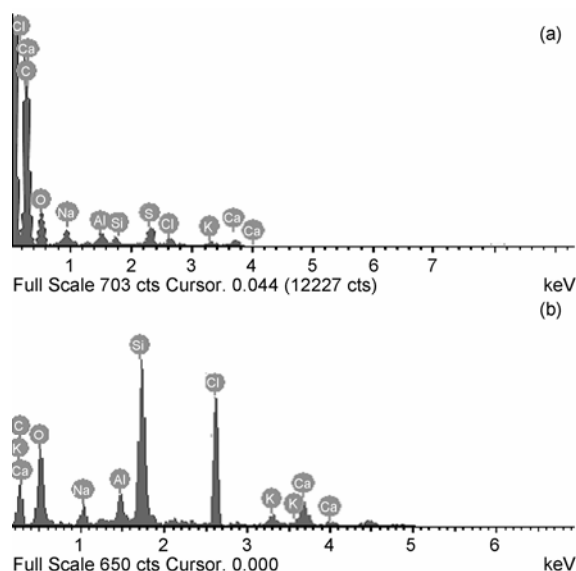


图 7 能谱分析

(a) 普通柴油; (b) 低硫柴油

表 3 滤膜样品化学组分百分含量(%)

名称	干碳烟	硫酸根	SOF
普通柴油	80.15	12.81	7.04
低硫柴油	91.77	0.10	8.22

细颗粒数量浓度相对于燃用普通柴油显著降低, 其原因主要是低硫柴油中硫含量极低, 从而使得排气中硫酸盐成核所形成的核模态微粒浓度很低。

采用气相色谱-质谱联用仪检测两种燃料排放微粒中的 SOF 成分, 重点考察其中的烷烃、有机酸酯和多环芳烃, 具体数据见表 4。可见, 燃用普通柴油和低硫柴油时, 柴油机排气微粒中 SOF 主要成分为饱和烷烃, 且同时发现碳原子数为 C15~C26。

一般认为C19以下的HC来自未燃燃油, C28以上的HC来自未燃润滑油^[24]。因此可以认为, 本试验排气微粒中SOF主要来源于燃料中未燃的长碳链直链烷烃, 而有机酸酯和多环芳烃的比例比烷烃低一个数量级。有机酸酯和多环芳烃分子量大, 因而不易氧化, 其主要来源于燃油自身的成分和烃类在高温缺氧条件下的脱氢反应。燃用普通柴油和低硫柴油排气微粒SOF中烷烃和有机酸酯的含量变化较小; 而对于多环芳烃, 燃用低硫柴油时检测不到。这主要是因为低硫柴油中芳烃含量很低, 可见, 燃料中芳烃含量对柴油机超细颗粒排放也有一定的影响。

表 4 SOF 组分百分含量(%)

名称	烷烃	有机酸酯	多环芳烃
普通柴油	82.51	10.45	2.44
低硫柴油	80.07	8.56	0

3 结论

(1) 对于排气总颗粒数量浓度, 燃用低硫柴油相对普通柴油显著降低, 且降低幅度随负荷和转速增大。对于排气总颗粒质量浓度, 低硫柴油相对普通柴油略有降低, 其降低幅度远小于数量浓度降低幅度。

(2) 燃用普通柴油和低硫柴油其排气微粒数量浓度粒径分布曲线形状基本相似。测试工况下, 普通柴油排气核模态峰值高出积聚模态峰值 2 个数量级, 而低硫柴油排气核模态峰值高出积聚模态 1 个数量级。同一测试工况下, 燃用普通柴油和低硫柴油其排气积聚模态微粒数量浓度变化较小; 而对于核模态微粒, 燃用普通柴油时其数量浓度则远大于燃用低硫柴油。

(3) 通过排气微粒滤膜样品化学分析可知, 柴油机排气微粒主要由 C, O, Cl, S, Si, Ca, Na, Al, K 元素组成, 燃用普通柴油和低硫柴油其排气微粒元素组成基本相似, 但燃用低硫柴油排气微粒中没有发现 S 元素。

(4) 柴油机排气微粒中 SOF 主要成分为饱和烷烃。燃用普通柴油和低硫柴油排气微粒 SOF 中烷烃和有机酸酯的含量变化较小。但燃用低硫柴油时滤膜微粒 SOF 中未发现多环芳烃。

参考文献

- 1 Ibaldo-Mulli A, Wichmann H E, Kreyling W, et al. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles. *J Aerosol Med*, 2002, 15: 189—201[DOI]
- 2 Oberdöster G, Utell M J. Ultrafine particles in the urban air: To the respiratory track and beyond. *Environ Health Perspec*, 2002, 110 A: 440—441
- 3 李新令, 黄震, 王嘉松. 二甲醚发动机超细颗粒排放属性实验研究. *科学通报*, 2007, 52: 1707—1713
- 4 Kwon S B, Lee K W, Saito K, et al. Size dependent volatility of diesel nanoparticles: Chassis dynamometer experiments. *Environ Sci Tech*, 2003, 37: 1794—1802[DOI]
- 5 Liu W, Huang Z, Wang J, et al. Effects of dimethoxy methane blended with GTL on particulate matter emissions from a compression-ignition engine. *Energy Fuels*, 2008, 22: 2307—2313[DOI]
- 6 Wei Q, Kittelson D B, Watts W F, et al. Single-stage dilution tunnel performance. *SAE Paper*, 2001, 2001-01-0201
- 7 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). *Energy Fuels*, 2008, 22: 3838—3843[DOI]
- 8 Shi J P, Markd D, Harrison R. Characterization of Particles from a current technology heavy-duty diesel engine. *Environ Sci Tech*, 2000, 34: 748—755[DOI]
- 9 Kittelson D B. Engines and nanoparticles: A review. *J Aerosol Sci*, 1998, 29: 575—588[DOI]
- 10 Vaaraslahti K, Virtanen A, Ristimäki J, et al. Nucleation mode formation in heavy-duty diesel exhaust with and without a particulate filter. *Environ Sci Tech*, 2004, 38: 4884—4890[DOI]
- 11 Baumgard K J, Johnson J H. The effect of fuel and engine design on diesel exhaust particle size distributions. *SAE Paper*, 1996, 960131
- 12 Alleman T L, Eudy L, Miyasato M, et al. Fuel property, emission test, and operability results from a fleet of class 6 vehicles operating on Gas-To-Liquid fuel and catalyzed diesel particle filters. *SAE Paper*, 2004, 2004-01-2959
- 13 Shi J P, Harrison R. Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environ Sci Tech*, 1999, 33: 3730—3736[DOI]
- 14 Li X L, Huang Z, Wang J S, et al. Particle size distribution from a GTL engine. *Sci Total Environ*, 2007, 382: 295—303[DOI]
- 15 李新令. 发动机超细颗粒排放特性及排气稀释过程中其形成和变化研究. 博士学位论文. 上海: 上海交通大学, 2007
- 16 李新令, 黄震, 王嘉松, 等. 柴油机排气颗粒浓度和粒径分布特征试验研究. *内燃机学报*, 2007, 25: 113—117
- 17 Kleeman M J, Schauer J J, Cass A. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ Sci Tech*, 2000, 34: 1132—1142[DOI]
- 18 Schneider J, Hock N, Weimer S. Nucleation particles in diesel exhaust: Composition inferred from in situ mass spectrometric analysis. *Environ Sci Tech*, 2005, 39: 6153—6161[DOI]
- 19 Alleman T L, Cormick M, Robert L. Fischer-Tropsch diesel fuels-properties and exhaust emissions: A literature review. *SAE Paper*, 2003, 2003-01-0763
- 20 Kittelson D B, Johnson J, Watts W, et al. Diesel aerosol sampling in the atmosphere. *SAE Paper*, 2000, 2000-01-2212
- 21 Desantes J M, Bermúdez V, García J M, et al. Effects of current engine strategies on the exhaust aerosol particle size distribution from a heavy-duty diesel engine. *J Aerosol Sci*, 2005, 36: 1251—1276[DOI]
- 22 Lee D, Miller A, Kittelson D. Characterization of metal-bearing diesel nanoparticles using single-particle mass spectrometry. *J Aerosol Sci*, 2006, 37: 88—110[DOI]
- 23 Jung H J, Kittelson D B, Zachariah M R. The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation. *Combust Flame*, 2005, 142: 276—288[DOI]
- 24 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. *内燃机学报*, 2005, 23: 307—312