不同燃料柴油机多环芳烃排放特征的试验研究

王忠,安玉光*,许广举,王小哲

(江苏大学汽车与交通工程学院,镇江 212013)

摘要:在一台直喷式柴油机上,采用玻璃纤维滤纸及 XAD-2 吸附管采集、超声和索氏提取、气质联用分析等技术,测量了燃用 柴油、生物柴油及其调合油 B50 排气中的多环芳烃类污染物(PAHs).研究表明,柴油机颗粒相 PAHs 排放随着负荷的增大呈 现降低的趋势,气相 PAHs 排放随着负荷呈现先降低后升高的趋势.与柴油相比,生物柴油的颗粒相和气相 PAHs 排放有所降 低,其平均排放浓度也均低于柴油.生物柴油排气中总 PAHs 排放浓度为 41.1 ~70.1 μg/m³,总 PAHs 的平均排放浓度与柴油 相比下降了 33.3%.3 种不同燃料的三环 PAHs 排放均占总 PAHs 排放量的 44% 左右,生物柴油的三环 PAHs 所占比例要高于 柴油.生物柴油排放的 PAHs 毒性当量与柴油相比有较大程度的降低,表明燃用生物柴油对人体的危害性有所降低. 关键词:生物柴油;多环芳烃;柴油机;排放;气质联用

中图分类号:X51 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)07-1888-06

Experimental Study on the Characteristics Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions of Diesel Engine Burnt by Different Fuels

WANG Zhong, AN Yu-guang, XU Guang-ju, WANG Xiao-zhe

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

Abstract: The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured by glass fiber filter and XAD-2 collector, ultrasonic extraction, soxhlet extraction and GC-MS analysis equipment. The exhaust emission of the DI single cylinder diesel engine fueled with pure diesel, biodiesel and biodiesel blends of 50% (B50) were measured. The results indicate that the particle-phase PAHs emissions of diesel engine decrease with the increasing of load. The gas-phase PAHs emissions of diesel engine decrease with the increasing of load. The gas-phase PAHs emissions of diesel engine decrease with the increasing of load. The gas-phase PAHs emissions of diesel engine decrease with the increasing of load in the beginning and it turns to going up with further increasing of load. The particle-phase and gas-phase PAHs emissions of biodiesel decrease and mean concentration are lower than that of diesel. The total PAHs emission concentration of biodises is 41. 1-70. μ g/m³. Total PAHs mean concentration emissions of biodiesel is decreased 33. 3% than that of diesel. The mass proportion of three-ring PAHs emissions of those 3 kinds tested fuels is about 44% in the total PAHs. Biodiesel can increase the proportion of three-ring PAHs. Toxic equivalence of PAHs emissions of biodiesel are greatly lower than that of diesel. It is less harmful to human than diesel fuel. **Key words**; biodiesel; PAHs; diesel engine; emission; GC/MS

柴油机具有较高的热效率,良好的经济性、动力 性及耐久性等优点,在动力装置上得到广泛应用.柴 油机主要有害排放物有一氧化碳(CO)、碳氢化合物 (HC)、氮氧化物 (NO_x) 和颗粒(PM),但同时也存在 一些含量很小的非常规污染物,如醛类、酮类、单环 芳烃(MAHs)、多环芳烃(PAHs)、金属粒子等. 虽然 非常规污染物在柴油机排气中所占的比重较小,但 非常规污染物的毒性较大,对人体的危害尤为突出, 应该引起人们的重视.其中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类含有2个或2 个以上苯环,以线状、角状或簇状排列的碳氢化合 物^[1],有较强的致癌、致突变及致畸性^[2],对人体健 康的危害很大.研究表明,随着汽车保有量的增加, 汽车尾气排放成为多环芳烃污染物的主要来源之 一^[3~7].因此,开展柴油机多环芳烃类污染物排放的 研究对于城市大气污染物的综合控制及相对措施制 定有重要意义.

目前国内外对生物柴油的应用开展了一系列的 研究,包括动力性、经济性以及排放特性等试 验^[8~11],研究表明燃用生物柴油时 HC、CO 和碳烟 排放均有不同程度地降低,NO_x 排放略有升高. 国内 外学者对柴油机 PAHs 排放也做了一些研究. 董素 荣等^[12]研究了柴油机不同工况下燃烧过程中 PAHs 的形成历程. 谭吉华等^[13]研究了柴油机燃用生物柴 油时颗粒物 PM_{2.5} 中 PAHs 的排放特征. 西班牙 Borrás 等^[14]在轻型车用柴油机上研究了不同合成 柴油及发动机工况对 PAHs 排放的影响. 澳大利亚 Lim 等^[15]研究了燃油成分及发动机工况对重型柴 油车 PAHs 排放的影响. 因此有必要研究生物柴油

收稿日期:2010-08-10;修订日期:2010-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目(50776042);江苏省高校自然科 学重大基础研究项目(10KJA470009);江苏高校优势学科 建设工程项目

作者简介:王忠(1961~), 男, 教授, 主要研究方向为新能源与低排 放控制, E-mail: wangzhong@ujs.edu.cn * 通讯联系人

及其掺混油对柴油机气相及颗粒相 PAHs 排放的 影响.

在 186FA 柴油机上进行了燃用 B0、B50、B100 的排放特性试验,研究了柴油机运行工况和油品特 性对 PAHs 排放的影响,探明了柴油机多环芳烃的 排放特征,提出了柴油机多环芳烃的测量方法,以期 为进一步降低柴油机的碳烟与颗粒排放污染物提供 依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

试验用机为 186FA 柴油机,压缩比为 19,排量 为 0.418 L,柴油机的标定转速为3 600 r/min,标定 功率为 6.3 kW;最大扭矩点转速为1 800 r/min.试 验用生物柴油由江苏恒顺达生物能源有限公司提 供,对比燃料为市售 0 号柴油,同时还配置了掺混油 B50,因此共使用了 3 种燃料,B0(柴油)、B50、B100 (生物柴油).试验工况为标定转速下 10%、25%、 50%、75%、100%负荷工况.

PAHs 采样系统如图 1 所示.由于柴油机尾气中 多环芳烃既存在于气态污染物中,也存在于颗粒物 中.因此,采用了 2 套系统分别对气相 PAHs 及颗粒 相 PAHs 进行样品采集.试验时,用滤膜过滤尾气中 颗粒污染物,采用 XAD-2 吸附管对气相 PAHs 进行 采集;用自行设计的微粒采样器装加聚四氟乙烯滤 膜采集颗粒相 PAHs.取样方式为分流式稀释取样, 为保证控制稀释比例,根据柴油机排气量调节阀门 控制流量.由于试验测量的柴油机转速为3 600 r/min,测量负荷变化较大,为了保证有足够的分析 样品,采样流量与柴油机的排气流量比控制在 50 ~ 150. 气相 PAHs 及颗粒相 PAHs 采集流量分别控制 在 2~8 L/min,样品平均采样时间为 30~60 min.

1.2 PAHs 前处理

将采集气相 PAHs 的 XAD-2 吸附剂用二氯甲 烷索氏提取;采集颗粒相 PAHs 的聚四氟乙烯滤纸 用二氯甲烷超声提取.得到的提取液经过滤后分离 纯化,最后将提取液旋转蒸发浓缩至1 mL.

1.3 GC/MS 分析

PAHs 样品分析使用色谱/质谱联用仪,仪器型 号为 Agilent 6890N-GC /5975B-MSD. 色谱分析条 件:DB-5 型石英毛细柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 µm;柱温为程序升温,初始温度为 60℃,恒温 2.0 min,然后以升温速率 20 ℃/min升至 200 ℃/min,再 以升温速率 8 ℃/min升至 300℃,恒温 10.0 min;进





样口温度为 250℃;载气为高纯氦气,流量 1.0 mL/min;进样方式为不分流进样,进样量 1 μL. 质谱 分析条件:质谱离子源为电子轰击源(EI);电子轰 击能量 70 eV;离子源温度为 230℃;传输线温度 280℃;采用选择离子扫描(SIM);样品的定性采用 NIST05 质谱检索谱库,同时结合色谱保留时间确 证,采用外标法进行定量分析.

将 PAHs 混合标样(EPA610,浓度范围:100~2000 μ g/mL)依次稀释 25、100、500、2000、8000 倍,绘制了标准曲线.结果表明,在一定浓度范围内, PAHs 各组分的浓度与峰面积的线性关系良好,线性相关系数 R^2 为0.9980~0.9997,线性范围较宽, 为0.0125~80 μ g/mL.对测量方法的可靠性进行了研究,该方法样品采集效率较高,样品提取效率均在 95%以上.滤膜加标回收率为 70.1%~95.9%,吸 附剂加标回收率为 77.0%~102.6%.样品定量重 复性较好,相对偏差(RSD)不超过 15%,该方法符 合要求.

2 结果与分析

2.1 气质联用测量结果

表1为采用气质联用仪测定 186FA 柴油机在 不同测试工况时,3 种燃料所排放的各类 PAHs 的排 放浓度.柴油机排气中 PAHs 的主要组成物质有萘、 菲、蒽、芘等,五环及六环 PAHs 较少.通过对 5 种工 况下的 PAHs 排放浓度计算,得到了颗粒相及气相 PAHs 各物质的平均排放浓度,如图 2 所示. 从图 2 中可以看出,颗粒相及气相 PAHs 中菲浓度最高,其 次是芘、菌、芴、萘等. 与柴油相比,生物柴油颗粒相 及气相 PAHs 各物质均有不同程度的降低,颗粒相 PAHs 中萘排放浓度略有升高,增加了 21.5%.其中

Table 1 Concentration of 1 ATIS in the exhaust these engine at various operating conditions $/\mu g \cdot m$															
PAHs	B0(3600 r/min,负荷/%)					B50(3600 r/min,负荷/%)					B100(3600 r/min,负荷/%)				
	10%	25%	50%	75%	100%	10%	25%	50%	75%	100%	10%	25%	50%	75%	100%
Nap	11.44	9.88	7.24	9.96	10.08	5.30	5.22	4.06	4.43	6.52	3.00	5.19	3.62	5.46	7.41
AcPY	1.83	1.44	1.26	1.47	1.87	2.22	1.74	1.05	1.31	1.42	1.00	1.45	1.18	1.47	1.18
AcP	3.15	2.35	2.05	2.39	3.01	3.35	2.78	1.73	2.22	2.37	1.94	2.38	2.14	1.86	1.83
Flu	8.79	7.52	7.99	6.15	7.57	10.21	5.75	6.13	4.93	7.84	5.33	4.93	4.51	4.49	5.90
PA	27.58	24.84	22.93	21.48	23.20	28.25	18.64	16.42	15.64	20.67	30.08	19.54	14.51	12.87	14.82
Ant	7.80	6.77	5.85	5.76	6.80	7.72	5.32	4.23	4.32	5.70	3.69	3.36	3.42	3.14	3.35
FL	3.17	2.20	1.88	1.97	2.58	2.71	2.21	1.75	1.57	1.89	1.90	1.98	1.63	1.17	1.44
Pyr	10.81	11.18	9.42	9.52	11.12	12.66	8.20	7.88	6.36	8.85	8.93	7.12	6.47	5.43	5.34
BaA	4.89	4.25	2.40	2.8	4.06	3.88	2.89	2.50	2.40	3.11	2.34	1.72	1.43	1.49	1.89
CHR	8.07	8.35	7.00	6.58	9.76	9.27	6.47	5.43	4.82	6.16	11.90	5.07	4.74	3.76	4.12





生物柴油的颗粒相及气相中的苯并[a] 菌排放浓度 分别降低了 35.4%、55.4%,生物柴油大幅降低了苯 并[a] 菌等高环数 PAHs,对人体的危害性有所降低. 2.2 颗粒相及气相 PAHs 排放对比 图 3 为燃用 B0、B50 及 B100 时,柴油机排气中 的颗粒相 PAHs 及气相 PAHs 随负荷的变化曲线.从 图 3 可知,燃用柴油和生物柴油时,颗粒相 PAHs 随 着负荷的增大呈现降低的趋势.柴油机负荷较低时,



图 3 柴油机颗粒相及气相 PAHs 排放随负荷的变化曲线 Fig. 3 Particle-phase and gas-phase PAHs emission of diesel engine at different loads

喷油压力有所降低,缸内燃烧温度低,燃油燃烧不够 完善,未燃燃油较多;大负荷时,燃烧温度和排温都 较高,燃烧充分,PAHs 排放有所下降^[16]. 与柴油相 比,生物柴油的颗粒相 PAHs 有较大的降幅,降幅为 21.0%~38.9%,B50 的颗粒相 PAHs 排放平均降 低了 18.1%.

从图 3 中可以看出,燃用柴油和生物柴油时,气 相 PAHs 随负荷增大,排放浓度不断降低.中等负荷 时,排放浓度达到最低值.但随着负荷进一步增加, 气相 PAHs 呈上升的趋势.这与之前研究的柴油机 气态污染物中 MAHs 排放的趋势一致^[17],第一个苯 环形成后再经过脱氢加乙炔机制(HACA)和环化反 应形成多环芳烃^[18~20].生物柴油排放中的气相 PAHs 与柴油相比有较大幅度的下降,降幅在 19.4%~40.1%,B50 的颗粒相 PAHs 排放平均降 低了 20.4%.

2.3 总 PAHs 平均排放对比分析

将 5 种工况下的柴油机排放中的颗粒相及气相 10 种 PAHs 求和,得到了 3 种燃料的总 PAHs 排放 随负荷的变化曲线,如图 4 所示. 从图 4 中可知,柴 油机燃用柴油时总 PAHs 排放浓度为 68.0~87.5 μ g/m³,燃用生物柴油时总 PAHs 排放浓度为 41.1 ~70.1 μ g/m³.

笔者认为,柴油机总 PAHs 排放与 HC 及烟度 排放密切相关.在柴油机低负荷时,循环供油量少, 燃烧室温度较低,混合气较稀,导致 HC 排放浓度增 加.而此时碳烟生成较少,PAHs 排放主要与未燃 HC 排放有关,主要来源于燃油和润滑油的自身成 分以及其在燃烧过程中的中间产物.随着负荷增加, HC 排放逐渐减少,碳烟生成略有增加,导致 PAHs 排放在中负荷时较低.当柴油机处于高负荷时,喷油 量增加,缸内燃烧温度上升,HC 变化趋势较为平 缓.同时燃烧室内高温缺氧区域增多,碳烟生成量急 剧增加,作为碳烟前躯体的 PAHs 也相应地增加.

为了从总体上对柴油机燃用3种燃料的总 PAHs 排放进行对比,将每种燃料在5种工况下的排 放浓度求和后取平均值,得到了 PAHs 平均排放浓 度,如图5所示.从图5中可以看出,与柴油相比,生 物柴油颗粒相 PAHs 平均排放浓度下降了33.4%, 气相 PAHs 下降了33.3%.柴油及生物柴油的气相 PAHs 分别占总 PAHs 的72.1%和72.2%,生物柴 油所占比例与柴油基本相同.与柴油相比,生物柴油 的总 PAHs 平均排放浓度降低了33.3%,与文献 [21]的测量结果相近.可见燃用生物柴油可以有效



图 4 柴油机总 PAHs 排放随负荷的变化曲线 Fig. 4 Total PAHs emission of diesel engine at different loads

的降低柴油机多环芳烃,主要是因为柴油成分中含 有少量的芳烃,其排放中多环芳烃有一部分是来自 于未燃柴油,柴油中的芳烃成分对 PAHs 的形成过 程也具有积极促进作用^[22].而生物柴油几乎不含有 芳烃成分,因此 PAHs 排放生成较少^[23].



2.4 PAHs 排放环数分布

通过对 PAHs 的环数比较,可以得到燃用 3 种 燃料时不同环数 PAHs 的平均排放浓度及占总排放 的浓度百分比,如图 6 和图 7 所示.由图 6 可知,3 种燃料的三环 PAHs 所占比例最高,均在 44% 左右, 二环和三环所占比例均在 25% 以上,而五环和六环 PAHs 含量较少.与柴油相比,柴油机燃用生物柴油 时,各环数 PAHs 平均排放浓度均有所下降,降低幅 度由二环至四环依次为 38.3%、29.1%、34.9%.



图 6 柴油机各环数 PAHs 平均排放浓度

Fig. 6 Distribution of PAHs with different rings in diesel engine

由图 7 可以看出,从各环 PAHs 所占的比例来 看,生物柴油的三环 PAHs 排放所占比例要高于柴 油,二环 PAHs 所占比例要低于柴油,四环 PAHs 所 占比例与柴油基本相同.生物柴油排放中三环 PAHs 所占比例稍高可能是高环数 PAHs 转化的结果.





2.5 毒性对比

从健康风险评估角度出发,各种 PAHs 具有不同的致癌毒性,在健康风险评估时不能用这些化合物的浓度进行简单加和.通过 10 种 PAHs 的毒性当量因子(TEF)与各自质量浓度的乘积计算出 3 种燃

料相对于 BaP 的毒性当量,如图 8 所示. 从图 8 中可 以看出,生物柴油排放中的 PAHs 的毒性当量要远 远低于柴油的毒性当量,降低了 38.1% ~53.0%, 毒性当量越高表明对人体的致癌风险越大,因此燃 用生物柴油对人体的危害性有所降低.



对于降低柴油机 PAHs 排放,除了采用柴油机 内部净化的措施外,如宋雅娜等^[24]通过数值模拟方 法在柴油机进气道添加微量氢气,研究结果表明,对 降低柴油机 PAHs 水平十分有效.还可以采用柴油 机外部净化的方法,如 Song 等^[25]使用介质阻挡放 电(DBD)技术降低了柴油机 PAHs 排放.为此可以 采用这些技术进一步降低柴油机 PAHs 对人体的 危害.

3 结论

(1)186FA 柴油机的颗粒相及气相 PAHs 排放 中菲浓度最高. 其次是芘、□、芴、萘等. 与柴油相比, 生物柴油两相 PAHs 各物质均有不同程度的降低, 颗粒相 PAHs 中萘排放浓度略有升高. 两相 PAHs 的 苯并[a]菌排放浓度分别降低了 35.4%、55.4%.

(2) 柴油机颗粒相 PAHs 随着负荷的增大呈现 降低的趋势, 气相 PAHs 随着负荷呈现先降低后升 高的趋势. 与柴油相比, 生物柴油的两相 PAHs 的排 放浓度均有不同程度降低, 其平均排放浓度分别降 低了 33. 4% 和 33. 0%. 生物柴油排气中总 PAHs 排 放浓度为 41. 1 ~ 70. 1 μ g/m³, 总 PAHs 的平均排放 浓度降低了 31. 0%.

(3)3 种燃料的三环 PAHs 均在 44% 左右. 与柴

油相比,生物柴油的各环数 PAHs 平均排放浓度均 有所下降,降低幅度由二环到四环依次为 38.3%、 29.1%、34.9%.生物柴油三环 PAHs 所占比例高于 柴油.生物柴油 PAHs 排放的毒性当量与柴油相比 有较大程度的降低.

参考文献:

- Tsai J H, Chen S J, Huang K L, et al. PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179 (1-3): 237-343.
- [2] Menzie C A, Potoki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(7): 1278-1284.
- [3] Masih J, Masih A, Kulshrestha A, et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 190-198.
- [4] Sharma H, Jain V K, Khan Z H. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi[J]. Chemosphere, 2007, 66(2): 302-310.
- [5] 李军,张干,祁士华,等. 广州市大气中颗粒态多环芳烃 (PAHs)的主要污染源[J]. 环境科学学报,2004,24(4): 661-666.
- [6] 段菁春,谭吉华,盛国英,等. 广州灰霾期间颗粒态 PAHs 的 污染特征及来源[J]. 环境科学,2009,**30**(6):1574-1579.
- [7] 刘国卿,张干,刘德全,等. 深圳南头半岛冬季大气中 PAHs 的分布特征与来源[J]. 中国环境科学,2008,**28**(7):588-592.
- [8] 王忠,袁银男,历宝录. 生物柴油的排放特性试验研究[J]. 内 燃机工程,2005,21(7):77-80.
- [9] 谭丕强,胡志远,楼狄明,等. 非直喷式增压柴油机燃用生物 柴油的性能与排放特性[J]. 内燃机学报,2006,24(2):110-115.
- Buyukkaya E. Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics [J].
 Fuel, 2010, 89(10): 3099-3105.
- [11] Canakci M, Ozsezen A N, Arcaklioglu E, et al. Prediction of performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with biodiesel produced from waste frying palm oil [J]. Expert Systems with Applications, 2009, 36(5): 9268-9280.
- [12] 董素荣,宋崇林,范国梁,等. 柴油机燃烧过程中多环芳香烃

形成历程的研究[J]. 工程热物理学报,2008,**29**(3):515-518.

- [13] 谭吉华,石晓燕,张洁,等. 生物柴油对柴油机排放细颗粒及 其中多环芳烃的影响[J]. 环境科学,2009,**30**(10):2839-2844.
- [14] Borrás E, Tortajada-Genaro L A, Vazquez M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(37): 5944-5952.
- [15] Lim M C H, Ayoko G A, Morawska L, et al. Effect of fuel composition and engine operating conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39** (40): 1836-7848.
- [16] 陈虎,陈水森,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.
- [17] 王忠,黄慧龙,许广举,等.柴油机单环芳香烃类污染物的试验研究[J].内燃机学报,2010,28(1):42-46.
- [18] Wang H, Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames [J]. Combustion and Flame, 1997, 110(1, 2): 173-221.
- [19] Goldaniga A, Faravelli T, Ranzi E. The kinetic modeling of soot precursors in a butadiene flame [J]. Combustion and Flame, 2000, 122(3): 350-358.
- [20] Slavinskaya N A, Frank P. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(9): 1705-1722.
- [21] 葛蕴珊,何超,韩秀坤,等. 柴油机燃用生物柴油的多环芳香 烃排放试验研究[J]. 内燃机学报,2007,25(2):125-129.
- [22] Rhead M M, Hardy S A. The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions [J]. Fuel, 2003, 82(4): 385-393.
- [23] Cardonea M, Mazzoncinib M, Menini S, et al. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transes-terification and characterization [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25: 623-636.
- [24] 宋雅娜,龚景松,钟北京.柴油机加氢降低多环芳烃的数值研究[J].工程热物理学报,2009,30(8):1408-1410.
- [25] Song C L, Bin F, Tao Z M, et al. Simultaneous removals of NO_x, HC and PM from diesel exhaust emissions by dielectric barrier discharges [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 523-530.