

生物柴油排放微粒特性的试验研究

葛蕴珊^{1,2*}, 何超^{1,2*}, 韩秀坤¹, 吴思进¹, 陆小明^{1,3}

(1. 北京理工大学汽车动力性与排放测试国家专业实验室, 北京 100081; 2. 西南林学院交通机械与土木工程学院, 昆明 650224; 3. 集美大学机械工程学院, 厦门 361021)

摘要:在 1 台直喷式增压柴油机上进行了生物柴油和柴油的排放微粒特性试验. 用 80 L/min 定量泵和装有直径 90 mm 的玻纤滤膜采样器在排气管内采集微粒, 利用激光粒度仪和色谱-质谱联用仪, 分析了微粒的粒径分布和微粒中的可溶性有机物以及 16 种多环芳烃. 结果表明, 生物柴油排放微粒的体积粒径呈单峰分布, 其平均直径 d_{32} 和中位直径 $d(0.5)$ 都随转速的增加而减少. 高转速时生物柴油排放微粒的 d_{32} 和 $d(0.5)$ 均高于柴油, 而低转速时均低于柴油. 生物柴油的 SOF 排放质量浓度为 12.3 ~ 31.5 mg/m³, 占微粒质量的 38.2% ~ 58.0%, 均明显高于柴油. 生物柴油排放微粒中的总多环芳烃排放浓度为 2.9 ~ 4.7 μg/m³, 与柴油相比下降 29.1% ~ 92.4%.

关键词:生物柴油; 微粒; 粒径分布; 可溶性有机物; 多环芳烃

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1632-05

Experimental Study on Characteristics of Biodiesel Exhausted Particle

GE Yun-shan¹, HE Chao^{1,2}, HAN Xiu-kun¹, WU Si-jin¹, LU Xiao-ming^{1,3}

(1. National Laboratory of Auto Performance & Emission Test, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Transportation, Machinery and Civil Engineering, Southwest Forestry College, Kunming 650224, China; 3. School of Mechanical Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A particle emission experiment of a direct-injection turbocharged diesel engine with biodiesel and diesel was carried out. A pump of 80 L/min and fiber glass filters with diameter of 90 mm was used to sample engine particles in exhaust pipe. The size distribution, soluble organic fraction (SOF) and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of particles were analyzed by a laser diffraction particle size analyzer and GC-MS. The results indicate that the volume weighted size distribution of biodiesel particle is single-peak and its median diameter $d(0.5)$ and mean diameter d_{32} are decreased with the increasing speed. At the high speed the d_{32} and $d(0.5)$ of biodiesel are larger than those of diesel, and quite the contrary at the low speed. SOF mass concentration and mass percentage of biodiesel are 12.3 ~ 31.5 mg/m³ and 38.2% ~ 58.0% respectively, which are much higher than those of diesel. The total PAHs emission concentration of biodiesel is 2.9 ~ 4.7 μg/m³, lower than that of diesel as much as 29.1% ~ 92.4%.

Key words: biodiesel; particle; size distribution; SOF; PAHs

微粒 (particulate matter, PM) 是柴油机的主要排放污染物之一, 其对人体健康的危害程度与其特性有着密切的关系. 研究表明不同直径的微粒对人体健康的危害程度是不同的, 微粒粒径越小, 悬浮于空气中的时间就越长, 更容易经呼吸道深入到人体肺叶中, 因此对人体的危害也就越大^[1]. 大多数国家都制定了关于空气中可吸入微粒 (PM₁₀) 的质量标准, 美国环保总署 (EPA) 于 1997 年颁布了关于细颗粒物 (PM_{2.5}) 的空气质量标准. 除微粒粒径的影响之外, 微粒中还含有大量的可溶性有机物 (soluble organic fraction, SOF), 这些化学物质如被人体吸收, 也会对人体健康造成危害. 特别是多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 具有致癌、致畸、致突变性^[2], 大多数国家都将 PAHs 列为环境监测的重要内容之一, 中国政府列出的“中国环境优先监测黑名单”中包括 7 种 PAHs, 美国环保总署确

定了 16 种 PAHs (EPA-PAHs) 作为优先监测污染物.

生物柴油是 1 种由植物油或动物脂肪通过酯化反应而得到的、由长链脂肪酸甲基酯组成的发动机代用燃料, 由于其良好的排放性能, 目前已在欧美等国家得到了广泛地应用和研究^[3~5]. 目前国内对生物柴油的应用开展了一系列的研究, 包括生物柴油车的道路试验、冷启动试验和发动机动力性、经济性和排放特性等试验^[6~8], 但对其排放微粒特性的研究却鲜见报道. 在 1 台直喷式增压柴油机上进行了生物柴油和柴油的排放微粒特性试验, 对排放微粒进行采样, 分析微粒的质量浓度、粒径分布、微粒中

收稿日期: 2006-09-19; 修订日期: 2006-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50576003)

作者简介: 葛蕴珊 (1965 ~), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为内燃机燃烧与排放、噪声与振动控制, E-mail: geyunshan@bit.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hcsmile@bit.edu.cn

的 SOF 以及 PAHs, 试图查明燃用生物柴油对柴油机排放微粒特性的影响.

1 材料与方法

1.1 采样设备

试验用柴油机为昆明云内动力股份有限公司生产的 YN4100QBZ 型增压柴油机, 其主要技术参数见表 1. 试验用生物柴油由武安市正和生物能源有限公司提供, 对比燃料为市售 0 # 低硫柴油, 2 种燃料的主要特性指标见表 2.

表 1 YN4100QBZ 柴油机主要性能参数

Table 1 Technical data of YN4100QBZ diesel

项目	指标
型式	立式、直列、水冷、四冲程
缸径×行程/mm	100×105
燃烧室型式	直喷 W 型燃烧室
活塞总排量/L	3.298
压缩比	17.5
标定功率/kW	73.5(3 200 r/min)
最大扭矩/N·m	245(2 000 ~ 2 200 r/min)

表 2 试验燃料的主要特性指标

Table 2 Fuel properties

项目名称	生物柴油	柴油	方法标准
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.886 4	0.835	SH/T 0604
粘度(20℃)/mm ² ·s ⁻¹	8.067	3.933	GB/T 265
低热值/MJ·kg ⁻¹	37.3	42.8	GB/T 384
十六烷值	60.1	51.1	GB/T 386-91
S 含量/mg·L ⁻¹	25	264	SH/T 0253-92
O 含量/%	11	0	元素分析仪
C:H	77:12	87:13	SH/T 0656-1998

采用北京地质仪器厂制造的 TSP PM₁₀-2 型颗粒物采样器, 用玻璃纤维滤膜采集排气微粒, 采样泵流量为 80 L/min, 取样方式为分流式直接取样. 发动机工况为全负荷, 转速分别为 1 600、2 000、2 400 和 2 800 r/min. 因为在分析微粒的粒径分布时会破坏样品, 不能进行后续的 SOF 和 PAHs 分析, 因此每个工况下均采样 2 次, 采样时间分别为 10 min 和 30 min.

1.2 微粒粒径分析设备

采用英国 Malvern 公司生产的 Mastersizer 2000 激光粒度仪研究微粒的粒径分布特性, 其量程为 0.02 ~ 2 000 μm, 基本覆盖了柴油机微粒分布的范围, 因此适合于微粒粒径的测量.

1.3 SOF 提取和测量

SOF 的提取主要有 3 种方法, 即热解质量分析法、萃取法和真空挥发法. 为了对 SOF 中的 PAHs 进一步分析, 采用萃取法提取. 将采集微粒的玻璃纤维

滤膜干燥 24 h 称重, 得到微粒质量. 然后将玻璃纤维滤膜剪成细条状, 用 30 mL 二氯甲烷浸湿, 超声提取 30 min, 倾出提取液, 重复操作 2 次, 合并 3 次提取液, 用砂芯漏斗过滤. 对过滤的物质称重, 其质量与微粒质量的差即为 SOF 的质量, 保存过滤后的溶液进行 PAHs 分析.

1.4 PAHs 的提取和分析

将 SOF 分析中得到的提取液旋转蒸发约 1 mL, 再加正己烷 20 mL 旋转蒸发, 达到替换溶剂的目的, 定容至 1 mL. 在固相萃取装置上进行萃取, 先加入 15 mL 正己烷淋洗非极性组分, 再用 10 mL 甲醇淋洗极性组分, 最后将萃取液旋转蒸发后定容至 1 mL. 采用美国 Thermo Finnigan 公司生产的 TRACE DSQ 色谱-质谱联用仪(GC-MS)对 PAHs 进行分析.

由于 PAHs 的种类多, 成分复杂, 不可能对所有 PAHs 进行检测, 因此选择 16 种具有代表性的 PAHs 进行定量分析, 即 EPA-PAHs, 分别是萘(Naphthalene, Nap), 苊(Acenaphthylene, Acel), 二氢苊(Acenaphthene, Ace), 芴(Fluorene, Flu), 菲(Phenanthrene, Phe), 蒽(Anthracene, Ant), 荧蒽(Fluoranthene, Fla), 芘(Pyrene, Pyr), 苯并[a]蒽(Benz[a]anthracene, Baa), (Chrysene, Chr), 苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, Bbf), 苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, Bkf), 苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, Bap), 二苯并[a,h]蒽(Dibenzo[a,h]anthracene, Dah), 苯并[ghi]芘(Benzo[ghi]perylene, Bghi)和茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Ind)^[9]. 采用保留时间及质谱图定性, 扫描方式为选择离子检测, 外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 粒径分布分析

目前各国排放法规仅对柴油机微粒排放的总质量进行了限制, 而 Kittelson 的研究表明随着排放控制技术的不断发展, 微粒排放总量虽然减少, 但细小微粒的数量却增多, 对人体的危害更大, 因此有必要对微粒的粒径分布进行深入研究^[10].

图 1、2 分别为生物柴油和柴油在不同转速下的体积粒径分布. 可以看出, 两者的微粒体积粒径分布相似, 都呈单峰分布, 体积分数最大的粒径均出现在 4 ~ 10 μm 范围内. 并且随着转速增加, 分布曲线向坐标轴左侧移动, 峰值处的粒径变小. 有研究表明柴油的体积粒径分布呈单峰型^[11~13], 与本试验结果一致, 但最大值出现在 0.1 ~ 0.5 μm, 其原因有二: 一是

在采样时未进行稀释,微粒发生凝聚现象,使粒径增大;二是冷却后气态 HC 凝结到微粒表面,进一步增大了粒径.

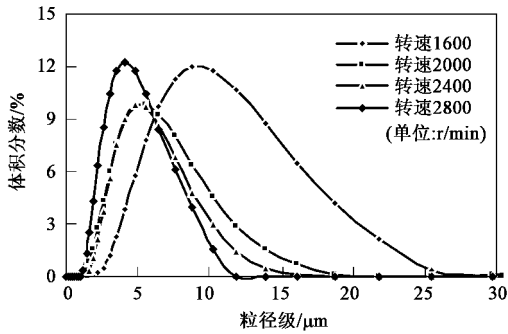


图 1 生物柴油微粒体积粒径分布
Fig.1 Size distribution of biodiesel PM

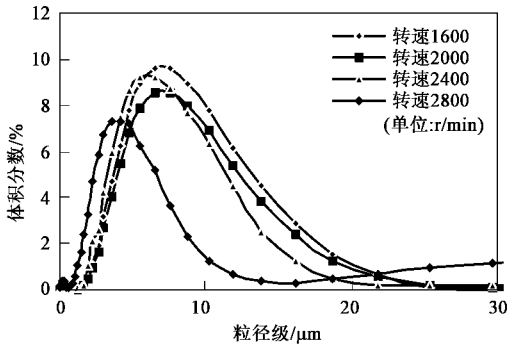


图 2 柴油微粒体积粒径分布
Fig.2 Size distribution of diesel PM

图 3、4 分别是生物柴油和柴油在不同转速下中位直径 $d(0.5)$ 和平均直径 d_{32} 的对比.从图 3 中可以看出柴油和生物柴油的 $d(0.5)$ 都随转速的增加而减少,这是由于在高转速燃烧充分而且微粒凝聚时间短.低转速时柴油排放微粒的 $d(0.5)$ 高于生物柴油,而高转速时却低于生物柴油,在 2 800 r/min,柴

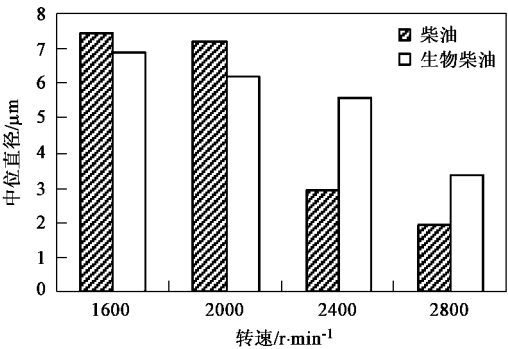


图 3 中位直径 $d(0.5)$ 对比
Fig.3 Median diameter $d(0.5)$ comparison

油的 $d(0.5)$ 为 1.904 μm ,而生物柴油的为 3.321 μm .从图 4 可以看出 d_{32} 也反应了类似的情况,在 2 800 r/min,柴油的 d_{32} 为 1.728 μm ,生物柴油的为 3.731 μm .

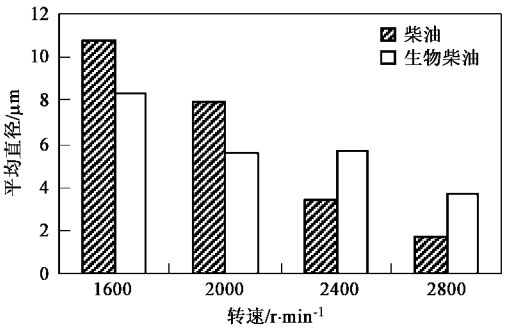


图 4 平均直径 d_{32} 对比
Fig.4 Mean diameter d_{32} comparison

2.2 排放微粒质量浓度和 SOF 分析

微粒由 3 部分组成,即干碳烟、SOF 和硫酸盐,其中 SOF 是总馏分的未燃 HC,主要来源于未燃燃料和未燃润滑油.图 5 为柴油和生物柴油在不同转速下的微粒质量浓度对比.由图 5 可知,生物柴油的质量浓度为 31.5 ~ 54.3 mg/m^3 ,并且随着转速的增加而减少.与柴油相比,全负荷工况下生物柴油的微粒排放并未得到明显改善,在高转速下差别较大.

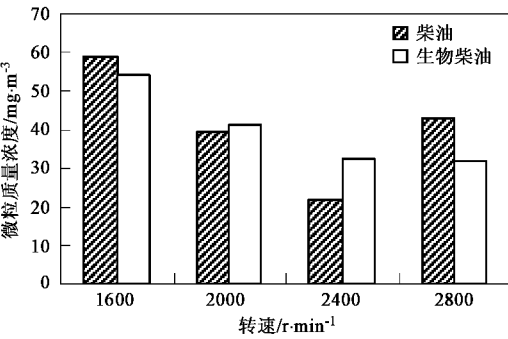


图 5 微粒质量浓度对比
Fig.5 Comparison of PM mass concentration

图 6、7 分别为柴油和生物柴油排放微粒中 SOF 的质量浓度及其百分比.从图 6 可看出,生物柴油的 SOF 排放浓度明显高于柴油,其排放浓度为 12.3 ~ 31.5 mg/m^3 ,是柴油的 1.3 ~ 2.4 倍,这说明来自于生物柴油的未燃 HC 高于柴油.由图 7 可看出,生物柴油的 SOF 排在微粒中所占的质量分数为 38.2% ~ 58.0%,明显高于柴油的 22.5% ~ 26.2%,这一方面是因为生物柴油 SOF 排放量大,另一方面由于生

物柴油含氧不含硫,其排放的干碳烟和硫酸盐少,因此 SOF 所占比例增大.Cheng 等和 McGill 等的研究表明了同样的结果,并指出使用氧化催化器可以显著降低生物柴油排放微粒中的 SOF^[14,15].

2.3 PAHs 排放分析

表 3 为生物柴油和柴油在不同转速下 16 种

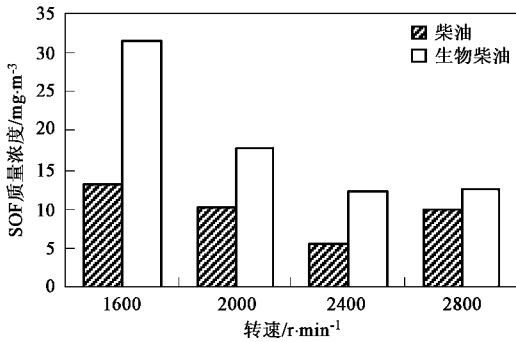


图 6 SOF 质量浓度对比
Fig.6 Comparison of SOF mass concentration

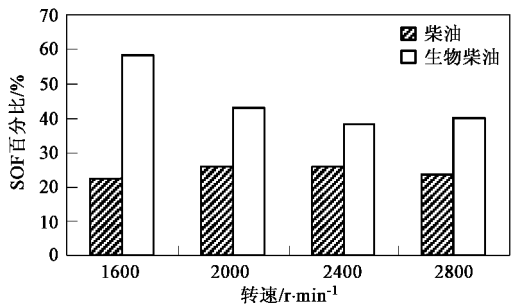


图 7 SOF 质量百分比对比
Fig.7 Comparison of SOF mass percentage

PAHs 的排放浓度.研究表明 Bap 具有强致癌性,在 16 种 PAHs 中毒性最强^[16],许多国家都对大气中 Bap 的含量进行限制.从表 3 可以看出,2 种燃料在低转速下均未检出 Bap,在高转速下 Bap 的排放随转速增加而增加.生物柴油的 Bap 排放浓度为 0.013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 400 r/min)和 0.016 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 800 r/min),均低于柴油的 0.015 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

表 3 16 种 PAHs 的排放浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 3 Emission concentration of 16 PAHs/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

PAHs	转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ (柴油)				转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ (生物柴油)			
	1 600	2 000	2 400	2 800	1 600	2 000	2 400	2 800
Nap	0.350	0.188	0.203	0.206	0.165	0.145	0.133	0.116
Acel	0.571	0.069	0.066	0.067	0.079	0.071	0.061	0.050
Ace	0.011	0.010	0.015	0.016	0.014	0.020	0.013	0.011
Flu	0.960	0.155	0.145	0.145	0.241	0.197	0.121	0.092
Phe	27.145	3.107	2.545	2.604	1.925	0.933	0.768	0.604
Ant	3.752	0.572	0.542	0.526	0.224	0.144	0.124	0.090
Fla	1.521	0.638	2.682	2.625	0.187	1.785	1.882	1.545
Pyr	4.001	1.543	3.417	3.286	ND ¹⁾	1.141	1.292	1.102
Baa	0.024	0.013	0.124	0.100	0.036	0.040	0.092	0.140
Chr	0.027	0.015	0.208	0.187	0.042	ND	0.140	0.207
Bbf	ND	ND	0.061	0.058	ND	ND	0.042	0.072
Bkf	ND	ND	0.006	0.005	ND	ND	ND	0.005
Bap	ND	ND	0.015	0.017	ND	ND	0.013	0.016
Ind	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dah	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bghi	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

1)ND 表示未检出

对 16 种 PAHs 排放浓度求和得到柴油和生物柴油排放微粒中总 PAHs 的排放浓度,见图 8.由图 8 可知,柴油排放的总 PAHs 浓度为 6.3~38.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,生物柴油的为 2.9~4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.与柴油相比,在 4 个转速下生物柴油排放的 PAHs 均有较大幅度地下降,降幅为 29.1%~92.4%.

3 结论

(1)生物柴油排放微粒的体积粒径呈单峰分布,并且随着发动机转速的增加,粒径分布曲线左移,其

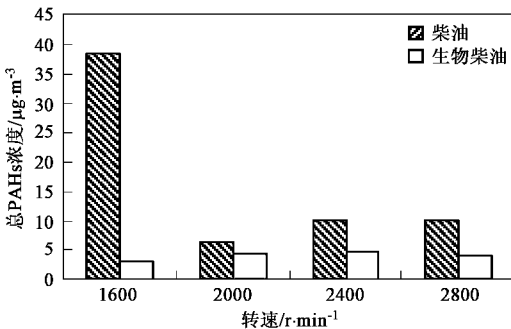


图 8 总 PAHs 浓度对比
Fig.8 Comparison of total PAHs concentration

中位直径和平均直径都随转速的增加而减少.低转速时生物柴油排放微粒的中位直径和平均直径均低于柴油,而高转速时却高于柴油.

(2)生物柴油的 SOF 排放质量浓度及其所占百分比均明显高于柴油.其排放浓度为 12.3 ~ 31.5 mg/m³,占微粒排放质量的 38.2% ~ 58.0% .

(3)生物柴油排放微粒中的总 PAHs 排放浓度为 2.9 ~ 4.7 μg/m³,比柴油低 29.1% ~ 92.4% .

参考文献:

[1] Morin J P, Leprieur E. The influence of a particulate trap on the invitro lung toxicity response to continuous exposure to diesel exhausts emissions[J]. SAE, 1999-01-2710.

[2] Richter H, Howard J B. Formation of poly-cyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot: a review of chemical reaction pathways [J]. Progress in energy and combustion science, 2000, 26 (4 ~ 6): 565 ~ 608.

[3] Agarwal A K, Bijwe J, Das L M. Effect of biodiesel utilization on wear of vital parts in compression ignition engine[J]. ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2003, 125(4): 604 ~ 611.

[4] Sharp C A, Howell S A, Jobe J. The effect of biodiesel fuels on transient emissions from modern diesel engines, Part I: Regulated emissions and performance[J]. SAE, 2000-01-1967.

[5] Dwivedi D, Agarwal A K, Sharma M. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study [J]. Atmospheric

Environment, 2006, 40(29): 5586 ~ 5595.

[6] 葛蕴珊,陆小明,高力平,等. 废食用油生物柴油的制备及其掺烧时的动力与排放特性[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 12 ~ 15.

[7] 葛蕴珊,陆小明,吴思进,等. 车用增压柴油机燃用不同掺混比生物柴油的试验研究[J]. 汽车工程, 2005, 27(3): 278 ~ 280.

[8] 袁银南,江清阳,孙平,等. 柴油机燃用生物柴油的排放特性研究[J]. 内燃机学报,2003,21(6):423 ~ 427.

[9] 高少鹏,刘大锰,安祥华,等. 高效液相色谱法测定某钢铁厂地区大气颗粒物 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1052 ~ 1055.

[10] Kittelson D B. Engines and nanoparticles: a review [J]. Journal of Aerosol Science, 1998, 29(5 ~ 6): 575 ~ 588.

[11] 彭美云,季雨,刘巽俊. 柴油机排气微粒物理特性的研究[J]. 内燃机学报,1987,5(1):23 ~ 33.

[12] 杜曹剑. 柴油机排气中碳烟微粒的测量和特性[J]. 内燃机学报,1987,5(3):205 ~ 212.

[13] 资新运,宁智,张春润,等. 柴油机排气微粒物理特性及生成机理研究[J]. 燃烧科学与技术,2000,6(4):300 ~ 303.

[14] Cheng A S, Buchholz B A, Dibble R W. Isotopic tracing of fuel carbon in the emissions of a compression-ignition engine fueled with biodiesel blends[J]. SAE, 2003-01-2282.

[15] McGill R, Storey J, Wagner R, *et al.* Emission performance of selected biodiesel fuels[J]. SAE, 2003-01-1866.

[16] Nisbet C, LaGoy P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290 ~ 300.