

文章编号: 1673-9469 (2018) 04-0090-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2018.04.019

柴油机排放颗粒物特征及影响因素分析

闫珊珊, 刘召策, 杨旗, 吴馨, 赵金波, 武振晓, 薛凡利, 樊景森, 牛红亚

(河北工程大学地球科学与工程学院, 河北邯郸 056038)

摘要: 采用二段撞击式单颗粒采样器进行采样, 分析柴油机排放颗粒物的形貌、粒径、颗粒物排放的影响因素以及与国外柴油车的对比, 最后发现: 柴油机排放颗粒物以链状粒子为主, 占粒子总数的 72%, 其次是矿物颗粒, 矿物颗粒以单颗粒和粘附二次污染物两种形式存在, 粒径大多集中在 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 。周围大气颗粒物以多边形粒子为主, 粒径集中在 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。随着柴油机负荷增大, 颗粒物数量逐渐增加, 但有机颗粒物数量表现出先增加后降低的趋势。

关键词: 柴油机; 微米颗粒物; 粒径; 形貌

中图分类号: X513

文献标识码: A

Characteristics and influencing factors of diesel particulate emissions

YAN Shanshan, LIU Zhaoce, YANG Qi, WU Xin, ZHZO Jinbo, WU Zhenxiao,
XUE Fanli, FAN Jingsen, NIU Hongya

(School of Earth Science and Engineering, Hebei university of engineering, Handan, 056038, China)

Abstract: This study used a two section type sampler for single particle sampling, analyzed the particle morphology, size, influencing factors of diesel engine particulate emission, and compared the characteristics with other diesel engines. It finally found: Chain particles are the primary number of diesel emissions with the ratio of 72%, the second is mineral particles, existing in two forms of single particle and adherent to secondary pollutants, with their sizes ranged mostly in $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$. The polygon particles are the main material in the surrounding atmospheric particles, mainly concentrated in the size of $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$. The number of particles gradually increased along with the loading of diesel engine, and the organic particles increased first and then decreased.

Key words: diesel engine; micron particle; particle size; morphology

微米颗粒物在大气中具有较长的滞留时间和比较大的比表面积, 已经成为我国当前的首要大气污染物, 严重地影响人体健康、农作物生长、大气能见度以及气候变化^[1-2]。机动车排放细颗粒物为细颗粒物污染的重要贡献者之一, 机动车污染已经变成空气污染的重要来源, 是造成灰霾, 光化学烟雾污染的主要原因^[3-14]。虽然在研究内容上已经有大量文献对柴油机排放颗粒物进行研究, 但对柴油车颗粒物的研究涉及的比较少, 而在研究柴油机排放颗

颗粒物方面, 主要研究柴油机排放尾气的化学组分及改进措施, 对细颗粒物方面的亚微米粒径段的颗粒物特性研究较少, 因而, 本文运用透射电镜的方法, 研究柴油车和柴油机的微米颗粒物(粒径处于 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$), 对其形貌、粒径进行系统的梳理, 并对不同转速和不同负荷情况下的柴油机所排放的颗粒物进行研究, 完善现有对颗粒物的研究, 旨在能更进一步地认识现代柴油机排气颗粒物, 并为进一步的开展柴油机微粒排放控制的研究提供基础数据。

收稿日期: 2018-09-17

特约专稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41807305, 41541038); 河北省杰出青年科学基金资助项目(D2018402149); 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金(SKLLQG1615); 河北省教育厅重点项目(ZD2017015)

作者简介: 闫珊珊(1992-), 女, 河北武安人, 硕士, 从事大气环境污染方面的研究。

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

本研究采用的轻型、直接喷射四冲程柴油发动机的额定功率为 24.6 kW, 发动机是由福建礼嘉有限公司制造, 型号为 sl2110abt, 符合国 IV 排放标准。为了尽量减少任何燃料的影响, 我们使用了超低硫燃料含硫量小于十万分之五。

在这个系统中, 一个排气管允许柴油颗粒通过。排气颗粒流经孔后被收集到的铜 200 网格涂有聚四氟乙烯膜, 这是 TEM 取样过滤器。铜网格位于一个定制的探头, 延伸至拖出排气管, 驱动的机械原理类似于青蛙的舌头在机械设置。机械设置包括双向气缸和四通电磁阀。使用数字定时器控制排气到电网的保留时间, 并随不同的操作条件。每次测试后, 将铜栅从探针中取出并保存到网格保护箱中进行 TEM 分析。

为了研究柴油机排放颗粒物特征, 选取了柴油机和周围大气进行研究。共采集了 3 组烟道样品, 各选取其中的 1 组样品进行分析, 各 1 组样品进行了 TEM 分析, 同时在分别在柴油机 1 200 转 /90 扭矩、1 800 转 /90 扭矩、3 000 转 /100 扭矩的情况下采集了 6 组样品, 各选取其中的一组样品进行分析。

1.2 样品分析

本实验在对单颗粒样品的形貌、粒径的分布等方面进行研究, 使用 FEI Tecnai G2 T20 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)。将采集到的样品放在透射电子显微镜中观察, 并且按照粒子形貌将单个颗粒进行分类。

对粒径分析时使用 digital micrograph 软件, 画出粒子的周长时把粒子显微形貌等效成圆形, 利用公式 $C=\pi d$ 求出等效直径。对于部分粒子内部周长比外部周长长的情况或形状和圆相差太大的矿物, 运用公式 $d=(\text{长}+\text{宽})/2$ 计算等效粒径。本研究只分析二级采样器上采集的二级切割粒径为 0.2 ~ 1.0 μm 颗粒物, 把采集到采样膜上粒径小于 0.2 μm 或大于 1.0 μm 的粒子不做分析^[4], 端点的切割效率为 50%。

2 结果讨论

2.1 颗粒物粒径、形貌

2.1.1 形貌特征

通过 TEM 对颗粒物形貌特征进行分析, 从图 1

中可以看出柴油机排放的粒子形貌比较单一, 显微形貌呈现深色链状或多边形, 链状的为一次颗粒组成的烟尘集合体, 多边形的为矿物颗粒, 不具有吸湿性和挥发性, 大气排放离子的形貌相对较多, 主要以颗粒物聚集体为主, 组成聚集体的粒子呈球形或团聚状, 呈现团聚状的为烟尘集合体, 呈现球形的为飞灰, 根据颗粒物的形貌, 将其分为: 烟尘集合体、飞灰、近球形粒子、多边形粒子和多种形状粒子集合体^[15]。

将柴油机和大气中的粒子浓度进行统计分析, 柴油机和大气样品中分析的粒径位于 0.1 ~ 1.0 μm 间的有效粒子分别为 552(柴油机)和 240 个。柴油机和大气排放颗粒物差别较大, 因为柴油机排放的颗粒物通过一段排气管道后排放到大气, 颗粒物由于吸湿性或粘附其他粒子, 使柴油机的颗粒物发生变化。

对柴油机的颗粒物形貌特征方面进行统计, 在有效粒子中, 以链状粒子为主, 其占粒子总数的 72%, 呈现聚集态。其次是矿物颗粒, 矿物颗粒以二次污染物和单颗粒两种形式存在, 二次污染物所占的比例为 22%, 存在形式以矿物颗粒为核心, 周围有烟尘存在。同时测试发现柴油车排放颗粒物的形貌较多, 主要以柴油车排放的颗粒物聚集体为主, 组成聚集体的颗粒呈球形或团聚状。

大气颗粒物相对于柴油机形貌丰富, 以多边形粒子为主, 占粒子总数的 40%, 形态主要呈现浅色球状或椭球状, 以单颗粒形式存在, 与柴油机不同的是, 飞灰较多, 所占比例为 20%, 且粒子间边界模糊, 已发生老化, 此外, 大气中还有少量形态呈现深色的多边形粒子, 它们单独存在或被烟尘包围。

2.1.2 粒径分布特征

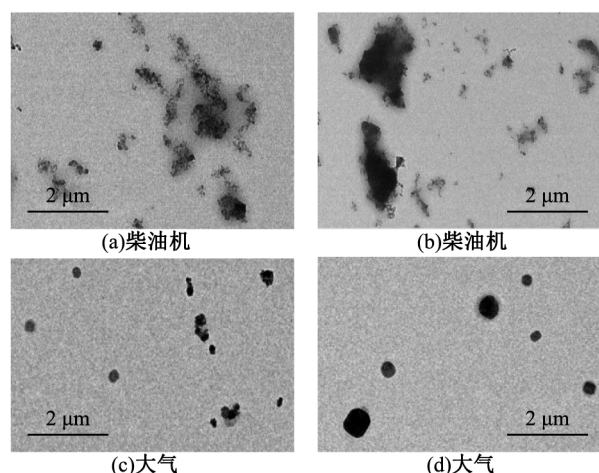


图 1 柴油机颗粒物 TEM 显微图像 ab

Fig.1 TEM microscopic images of particles

统计分析得出不同类型颗粒物粒径均值和标准如表 1。柴油机附近大气中颗粒物种类丰富, 占比比较大的多边形粒子, 均值为 0.712 μm , 近球形粒子的粒径较小, 为 0.268 μm , 大气中颗粒物总体粒径均值为 0.51 μm , 其中不同类型颗粒物平均粒径变化幅度较小, 均在 0.4 μm 附近, 柴油机的多边形粒子粒径较大, 为 0.94 μm , 平均粒径为 0.64 μm , 比大气颗粒物粒径偏大, 而柴油机排放的烟尘粒子粒径比大气小, 均值为 0.712 μm , 这可能是由于烟尘粒子进入大气后碰撞或稀释性引起变化, 多边形粒子的粒径较大, 为 0.934 μm 。从粒径上看, 柴油车粒径均值为 0.457 μm , 柴油机的粒径比柴油车的粒径略大。

将柴油机和大气两组样品不同粒径段粒子数量进行统计, 形成的颗粒物数量 - 粒径谱分布图如图 2 所示, 它的分布与大气颗粒物呈现相似的规律: 随着粒径的增加, 粒子浓度下降, 颗粒物集中在小粒径段。

大气颗粒物谱图呈现主峰分布, 主峰为 0.4 μm , 有效粒子粒径在 0.3 ~ 0.5 μm 之间时浓度

最高, 这主要是因为大气粒径均值较小, 并且变化幅度较小。柴油机的颗粒物数量 - 粒径谱分布呈现较弱峰分布, 主峰为 0.35 μm , 弱次级峰为 0.8 μm , 颗粒物粒径在 0.2 ~ 0.4 μm 之间浓度最大, 颗粒物在小粒径段方面主要由裸露的烟尘粒子组成, 在大粒径段方面主要由吸湿的烟尘粒子组成, 其他类型颗粒物贡献均较小。

2.2 颗粒物排放影响因素

如图 3 所示, 在转速不同的情况下, 颗粒物数量随转速增大而增大, 多边形粒子除外, 随转速增大粒子数量有所减少。由图可以看出, 柴油机在 1 800 转 /90 扭矩、3 000 转 /100 扭矩工况下所排放的尾气颗粒物数量浓度, 柴油机的工况对柴油机颗粒物排放的影响很大。在低负荷时, 柴油机排放的颗粒物较少, 除有机物粒子外, 其他柴油机所排放的颗粒物数量基本呈现负荷增大而呈现逐渐增加的趋势, 柴油机在 3 000 转 /100 扭矩的情况下颗粒物排放数量多于 1 800 转 /90 扭矩, 多边形粒子变化数量不大, 近球形粒子的变化最大, 3 000 转 /100 扭矩的颗粒物排放数量是 1 800 转 /90 扭矩的 1.28 倍, 其次, 近球形粒子增长数量相对较多 (2.13 倍)。

整体来看, 当转速增加时, 负荷增大 0.44 倍, 有机物排放数量增加, 而随着柴油机组矩增加, 即负荷增加 0.27 倍, 柴油机的有机物排放数量减少, 这是因为随着组矩和转速增加, 也就是负荷增加的较小时, 机物氧化能力随着气缸内燃烧温度的升高而增强, 造成有机物排放量减少, 而当转速增大, 负荷增加较大时, 一方面可能由于缸内的喷油量逐渐增多, 缸内的局部燃油混合不均匀增强, 另一方面, 柴油机的燃烧温度进一步升高, 燃油的碳氢组分更

表 1 柴油机和大气颗粒物粒径均值及标准差 (单位 μm)

Tab.1 Mean particle size and standard deviation of diesel and atmospheric particulates

类型	大气颗粒物粒径	柴油机颗粒物粒径
总体粒径	0.51+0.553	0.712+0.6
烟尘	0.474+0.347	
飞灰	0.336+0.484	
近球形粒子	0.268+0.152	
多边形粒子	0.712+0.65	
多种形状粒子集合体	2.181+0.113	

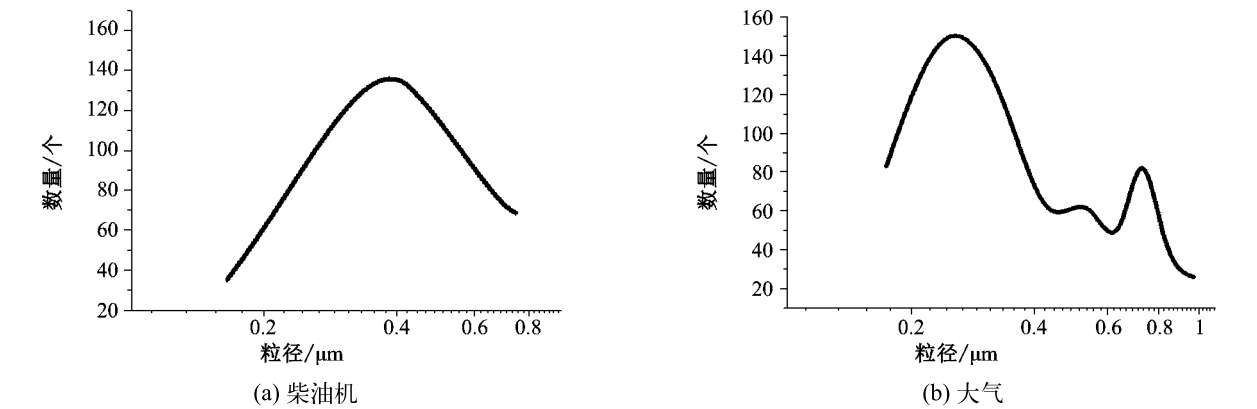


图 2 大气和柴油机排放颗粒物总体数量 - 粒径谱分布图

Fig.2 Population size distributions of atmospheric and diesel exhaust particulates

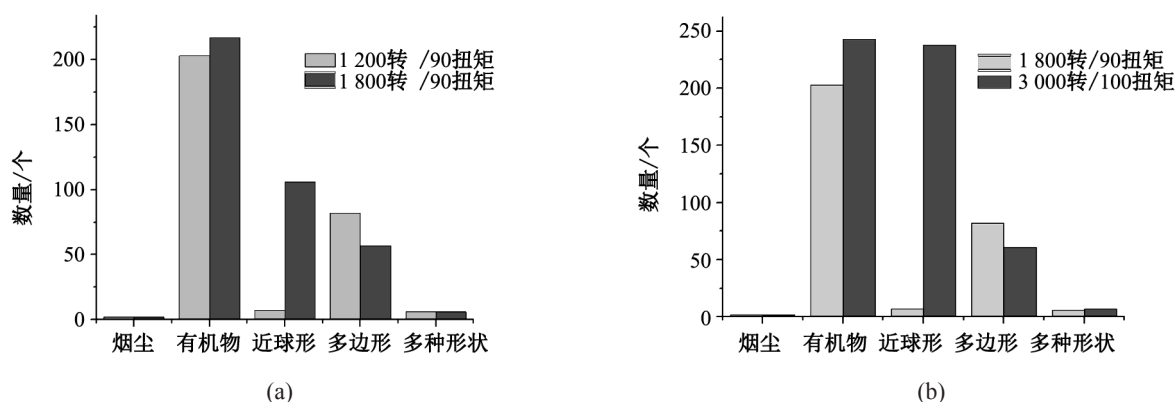


图3 各工况不同类型粒子数量

Fig.3 The number of particles of different types under different conditions

容易发生裂解成核，形成颗粒。这与李梦仁所做的汽油机排放颗粒物的结论一致，柴油机也符合此结论，随着柴油机负荷的增加，有机物排放数量先增加后减小^[16]。

2.3 与国外柴油车的对比

在本研究中发现柴油机排放颗粒物呈现为相互重叠的轮廓形成的链状结构。同济大学研究了低流量柴油主要颗粒结构涉及较少重叠和显示整齐和规则链结构，中流量柴油初级粒子相互堆叠的轮廓出现一个更紧凑的链状结构，高流量柴油连锁粒子结构相互交织。颗粒的宏观结构成为凝聚结构，因此中国和其他地区的颗粒物排放有很大区别。

此外，不同循环系统、不同车型、不同的路况、增加不同润滑剂，柴油车颗粒物排放也会产生差别，因此，采用现阶段的实际样品，才能得到我国现阶段柴油车所排放颗粒物的特征及其对大气的影响。

3 结论

1) 从形貌上看，柴油机排放粒子形貌单一，绝大多数为链状的一次性颗粒物组成的烟尘集合体和多边形粒子，大气排放颗粒物的形貌较多，主要以大气排放的颗粒物聚集体为主，组成聚集体的颗粒呈球形或团聚状；从粒径上看，大气粒径均值为 $0.51\ \mu\text{m}$ ，柴油机的粒径比柴油车的粒径略大，柴油机的平均粒径为 $0.64\ \mu\text{m}$ 。

2) 柴油机在不同转速，不同扭矩的情况下，颗粒物排放数量不同，3000转/100扭矩的颗粒物排放数量是1200转/90扭矩的34倍，柴油机所排放的颗粒物基本呈现负荷增大而逐渐增大的趋势。

3) 中国柴油车颗粒物与其他国家柴油车颗粒物排放有差别，这与燃料含硫量、不同循环系统、不同车型、不同路况有关系。

参考文献:

- [1] 曹军骥. $\text{PM}_{2.5}$ 与环境 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2] 王跃思, 张军科, 王莉莉, 等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望 [J]. 地球科学进展, 2014, 29(3): 388-396.
- [3] D'ALESSIO A, D'ANNA A, MINUTOLO P, et al. Nanoparticles of organic carbon (NOC) formed in flames and their effects in urban atmospheres [J]. Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles, Karlsruhe University Press, Karlsruhe, 2009: 205-230.
- [4] SGRO L A, SEMENTA P, VAGLIECO B M, et al. Investigating the origin of nuclei particles in GDI engine exhausts [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(4): 1687-1692.
- [5] POPE C A, DOCKERY D W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, 56(6): 709-742.
- [6] GAUDERMAN W J, VORA H, MCCONNELL R, et al. Effect of exposure to traffic on lung development from 10 to 18 years of age: a cohort study [J]. The Lancet, 2007, 369(9561): 571-577.
- [7] MEUER K, PITZER C, TEISMANN P, et al. Granulocyte-colony stimulating factor is neuroprotective in a model of Parkinson's disease [J]. Journal of neurochemistry, 2006, 97(3): 675-686.
- [8] SEAGRAVE J, MCDONALD J D, BEDRICK E, et al. Lung Toxicity of Ambient Particulate Matter from

- Southeastern U.S. Sites with Different Contributing Sources: Relationships between Composition and Effects [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(9): 1387-1393.
- [9] 张霞, 孟琛琛, 王丽涛, 等. 邯郸市大气污染特征及变化趋势研究 [J]. *河北工程大学学报: 自然科学版*, 2015, 32(4): 69-74.
- [10] HAO J M, WANG L T. Improving Urban Air Quality in China: Beijing Case Study [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005(55): 1298-1305.
- [11] 张延峰, 宋崇林, 成存玉, 等. 车用柴油机排气颗粒物中有机组分和无机组分的分析 [J]. *燃烧科学与技术*, 2004(3): 197-201.
- [12] 潘锁柱. 缸内直喷汽油机排气微粒物理化学特征的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [13] KLEEMAN M J, SCHAUER J J, CASS G. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7): 1132-1142.
- [14] JIN Q, FANG X Y, WEN B, et al. Spatio-temporal variations of PM_{2.5} emission in China from 2005 to 2014 [J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 429-436.
- [15] 李梦仁, 胡敏, 吴宇声, 等. 缸内直喷汽油机排放颗粒有机物特征及影响因素分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(16): 4443-4451.
- [16] 苏捷, 王丽涛, 魏巍, 等. 2001—2011年我国城市空气污染变化特征及分析 [J]. *河北工程大学学报: 自然科学版*, 2012, 29(4): 48-52.
- (责任编辑 王利君)
-
- (上接第 89 页)
- 市大气复合污染特征的监测研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2710-2722.
- [9] 魏哲, 杨晶, 王丽涛, 等. 2013 年 1 月邯郸市严重霾天气的污染特征分析 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(5): 1118-1124.
- [10] LI Haiyan, ZHANG Qi, ZHANG Qiang, et al. Wintertime aerosol chemistry and haze evolution in an extremely polluted city of the North China Plain: significant contribution from coal and biomass combustion [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17: 4751-4768.
- [11] STEIN A F, DRAXLER R R, ROLPH G D, et al. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2016, 96(12): 2059-2077.
- [12] TIAN M, WANG H B, CHEN Y, et al. Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 16(11): 7357-7371.
- [13] HSU Y K, HOLSEN T M, HOPKE P K. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(4): 545-562.
- [14] 高庆先, 刘俊蓉, 李文涛, 等. 中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示 [J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1141-1147.
- [15] MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 171: 133-146.
- [16] 王敬, 毕晓辉, 冯银厂, 等. 乌鲁木齐市重污染期间 PM_{2.5} 污染特征与来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(2): 113-119.
- [17] 王浩, 高健, 李慧, 等. 2007—2014 年北京地区 PM_{2.5} 质量浓度变化特征 [J]. *环境科学研究*, 2016, 29(6): 783-790.
- [18] 铃伟妙, 张艳品, 陈静, 等. 石家庄大气污染物输送通道及污染源区研究 [J]. *环境科学学报*, 2018(9): 3438-3448.
- (责任编辑 王利君)