

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.101



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



不同工作条件对柴油机尾气污染物排放特性的影响综述

吴美璇, 赵子宇, 李浩, 张鹏

(昆明理工大学 环境科学与工程学院; 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 柴油内燃机的尾气排放是空气污染的重要来源之一, 其中污染物主要包括颗粒物、氮氧化物、碳氢化合物、碳氧化物等, 这些物质在不同工作条件下的排放特征具有较大差异。对近5年来关于柴油机尾气污染物排放以及减排措施的研究进行搜集、整理和总结, 主要讨论柴油机尾气污染物在不同工作条件(海拔高度、车速、发动机转速和负荷)下的排放特征。结果表明: 在高海拔地区的高转速工作条件下, 污染物排放情况最严重。分析影响机理发现, 不同工作条件主要通过影响柴油内燃机的燃烧温度、进氧量、油气混合和燃烧时间等影响不同污染物的生成情况。提出改善柴油机尾气中污染物排放的措施, 为柴油内燃机污染物在不同工作条件下排放特性的研究提供理论指导。目前, 对柴油机尾气中常规污染物研究较多, 但对颗粒物及气相物质中的有毒有害物质, 如持久性自由基等的排放特性及生成机制的研究较少, 而其环境风险可能比常规污染物更大, 这是未来柴油内燃机尾气污染物研究中的重点内容。

关键词: 柴油内燃机; 尾气; 工作条件; 空气污染; 持久性自由基

中图分类号: X701.7 **文献标志码:** R **文章编号:** 2096-6717(2022)01-0197-10

Influence of different working conditions on emission characteristics of pollutants in diesel engine exhaust: A review

WU Meixuan, ZHAO Ziyu, LI Hao, ZHANG Peng

(Faculty of Environmental Science and Engineering; Yunnan Key Lab of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China)

Abstract: Exhaust emission from the diesel engine in transportation is one of the essential sources that cause air pollution, of which the primary pollutants include particulate matter, nitrogen oxide,

收稿日期: 2021-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(41907278、41807470); 云南省应用基础研究项目(202001AU070049); 昆明理工大学土壤环境与生态安全省创新团队(2019HC008); 昆明理工大学大学生创新创业训练(202010674050); 云南省教育厅科学研究基金(2016CYH06)

作者简介: 吴美璇(1994-), 女, 博士生, 主要从事柴油机尾气污染物等大气污染物研究, E-mail: 449214950@qq.com.
张鹏(通信作者), 男, 博士, E-mail: zhangpenviron@kust.edu.cn.

Received: 2021-02-03

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41907278, 41807470); Fundamental Research of Yunnan Province (No. 202001AU070049); Soil Environment and Ecological Security Provincial Innovation Team of Kunming University of Science and Technology (No. 2019HC008); Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (No. 202010674050); Scientific Research Fund of Yunnan Province Education Department (No. 2016CYH06)

Author brief: WU Meixuan (1994-), PhD candidate, main research interests: diesel exhaust pollutant and other air pollutant, E-mail: 449214950@qq.com.
ZHANG Peng (corresponding author), PhD, E-mail: zhangpenviron@kust.edu.cn.

hydrocarbon, carbon and oxygen compounds, which have significant differences in emission characteristics under different working conditions. We collected, organized and summarized the research on diesel exhaust pollutants emission and emission reduction measures in the past five years, and discussed the emission characteristics of diesel exhaust pollutants under different working conditions (altitude, speed, engine speed and load). The results showed that the pollutant emission was the most serious under the high speed of engine conditions in high altitude areas. Moreover, the analysis of the influencing mechanism found that different working conditions mainly affect the combustion temperature, oxygen intake, oil and gas mixture, combustion time and other factors, and then affect the formation of different pollutants. Furthermore, we summarized the measures and influencing mechanisms to improve the pollutant emission from exhaust emission of the diesel engine. This paper will provide theoretical guidance for the study of pollutant emission characteristics of a diesel engine under different working conditions. So far, there are many studies on typical pollutants in diesel engine exhaust, but few studies on the emission characteristics and generation mechanism of toxic and harmful substance such as persistent free radicals in particulate matters and gas-phase substances. However, the environmental risk of persistent free radicals may be higher than that of typical pollutants, which will be a major content in the study of diesel engine exhaust pollutants in the futures.

Keywords: diesel engine; exhaust; working conditions; air pollution; persistent free radicals

空气污染影响人类生活,危害人体健康。近年来,全球因空气污染过早死亡的人数逐渐升高^[1]。世界卫生组织(World Health Organization, WHO)^[2]和欧盟^[3]的统计数据显示,全世界 91% 的人口生活在空气质量未达到 WHO 标准水平的地方,每年有 650 万人因此患病,420 万人因此过早死亡。

交通运输中发动机的尾气排放是空气污染的重要来源之一^[4]。其中,柴油发动机通常为卡车、铁路机车、船舶、农用机械等提供动力,因其高效率、高可靠性和高经济性的特点,柴油车的数量逐年增加^[5]。从 1990 年到 2014 年,欧洲的柴油车份额从 11%^[6]增长到 41%^[7]。在中国,卡车的数量从 2000 年的 700 万辆增加到 2017 年的 1 956.7 万辆^[8]。虽然柴油车数量比汽油车少,但是由于大部分的柴油车都未配备尾气后处理系统^[9],因此,相比汽油发动机,柴油发动机会排放更多污染物,对空气污染的影响更大^[10]。

柴油内燃机尾气中的污染物主要来自燃料的不完全燃烧,其主要的污染物为颗粒物(Particulate Matter, PM)、碳氧化物(CO_x)、氮氧化物(NO_x)和碳氢化合物(Hydrocarbons, HCs)^[11](图 1)。柴油内燃机尾气中的 PM 主要由燃烧过程中产生的含碳物质以及其他无机物组成^[12],其中,有机物包括未燃烧的烃类化合物以及在燃烧过程中生成的含氧有

机物、含氮有机物、含硫有机物和含卤素有机物等^[13],无机物包括硫酸盐、铵、硝酸盐、黑碳、氯化钠、矿物尘、金属、水等^[14](图 1)。尾气中的 NO_x 排放物主要是 NO,但其进入空气后会迅速被氧化成 NO₂^[15]。在尾气排放的 CO_x 中,CO 的形成是由于燃烧过程中氧气不足而造成的燃料不完全燃烧的中间产物^[16],而 CO₂ 则是烃类完全氧化的产物。HCs (如烷烃、烯烃、芳香烃和 PAHs 等)则是由不完全燃烧和未燃烧的柴油燃料或润滑油产生的^[17]。

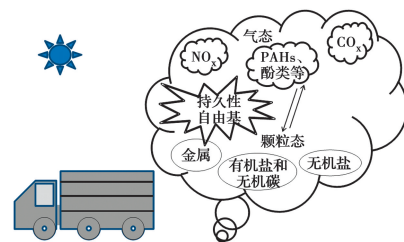


图 1 柴油内燃机尾气中污染物的组分

Fig. 1 Components of diesel exhaust from internal combustion engines

柴油内燃机尾气污染控制是现阶段的研究热点之一。为控制尾气排放,需要深入研究柴油机尾气污染物的形成机理。内燃机尾气排放受多种因素影响,其中工作条件是影响其排放的重要因素。为此,综述了柴油机尾气污染物在不同工作条件(海拔高度、车速、发动机转速和负荷)下的排放特征及形成机理。此外,还总结了改善柴油机尾气中污染物排

放的措施及其影响机理,为柴油内燃机污染物的排放及控制相关领域研究提供借鉴。

1 不同工作条件下柴油内燃机尾气污染物的排放特性

1.1 不同工作条件下PM的排放特性

1.1.1 海拔高度对PM排放的影响 海拔高度对柴油机尾气中污染物排放影响的研究表明,PM随海拔升高而增加^[18-19]。一方面,随着海拔高度的增加,吸入气缸的氧气含量降低,导致局部缺氧和燃烧恶化,燃料热解产生的PM增加。与海平面相比,在海拔1 000 m处柴油机尾气中PM的质量增加了60%~320%^[20]。另一方面,燃料分子的裂解和反应物原子的重组是燃料生成颗粒的前提。其中,裂解产生了很多低分子量的直链不饱和HCs,加之裂解过程是需要高活化能的吸热反应,导致温度对其反应速率的影响较大。因此,随着海拔的升高,气缸内进气量下降,燃烧恶化,燃油温度升高,燃油裂解过程的反应速率也随之升高,颗粒物生成的速率因此提高^[21]。

1.1.2 车速对PM排放的影响 通常,当车辆以较高速度行驶时,尾气中会产生更多的PM。PM排放增加的原因有两个:一是缸内热解作用增强;二是某些反应区缺氧。车速的提高会显著提高缸内温度,更高的缸内温度将促进燃料小滴的蒸发和空气-燃料混合物的混合,燃料分子的热解将变得非常活跃。氧气的缺乏在颗粒形成中也起着重要作用,这种现象可能发生在远离燃油喷雾壁的某些反应区内。在燃油喷雾的中心区域,燃油滴很难蒸发并形成可燃混合物;而其他区域的混合物只能通过非常缓慢的热氧化来进行。另外,当车辆加速时,由于每个循环的燃料输送增加,缸内油气混合物浓度增大,燃油过富区的面积扩大,也会导致更多的PM产生^[18]。

1.1.3 发动机转速和负荷对PM排放的影响 在较高的发动机转速下,柴油车的颗粒物中微量金属浓度较高,导致产生更多的PM,其中,微量金属来自润滑油和发动机部件的磨损^[22]。在较高的发动机转速下,更多的润滑油飞溅到燃烧室中,从而导致更高的微量金属排放量。研究发现,随着发动机转速从1 200 r/min增大到1 800 r/min,包括Fe、Pb和Mn在内的金属化合物浓度都有所增加^[23]。

此外,随着发动机负荷的增加,较高的燃料喷射

量增加了颗粒物的排放,但是痕量金属的含量可能不会以相同的比例增加。随着发动机负荷的增加,单位质量收集的颗粒中痕量金属浓度降低^[24]。

除了海拔和车速,尾气中PM的浓度还受多种因素影响,如车型、燃料质量、车辆型号和道路质量等^[25-26]。

1.2 不同工作条件下NO_x的排放特性

1.2.1 海拔高度对NO_x排放的影响 柴油机尾气中NO_x的生成通常由燃烧反应时间、燃烧温度和氧气浓度共同影响^[21]。研究发现,当海拔高度从30 m升高到2 400 m时,NO_x排放首先增加,但随着海拔进一步升高到2 990 m,NO_x排放呈下降趋势^[27]。高海拔地区氧气浓度下降会阻碍NO_x生成的化学反应。一方面,高海拔地区氧气的缺乏阻碍了缸内燃烧和缸内温度的升高,反应区中的氧气不足和低温会阻碍NO_x的形成。另一方面,在高海拔地区,发动机的点火延迟变得非常长,直到活塞接近上止点时,才能点燃混合气,这导致缸内燃烧延迟和膨胀冲程。缸内压力还会对2 990 m处的NO_x还原产生轻微影响,难以像在30、2 400 m处那样保持高缸内压力,较低的压力会减慢NO_x的生成速率,这也是2 990 m处NO_x减少的原因之一^[18]。

1.2.2 车速对NO_x排放的影响 NO_x的排放对车速变化最为敏感,随着车速的增大而增加^[28]。造成这种现象的原因有:首先,NO_x的形成主要是由于存在足够的氧气和合适的气缸内温度,柴油车辆的燃料燃烧将受到氧气含量的影响,在高速条件下,氧气的百分比比较高,更容易产生NO_x;其次,车辆发动机负荷随着车速的增大而增加,转速的增大也有利于提高气缸中新鲜空气和燃料的均匀性,提高气缸内的温度,加速燃料的蒸发,从而使空气和燃料混合更均匀^[29]。

1.2.3 发动机转速对NO_x排放的影响 NO_x排放量通常随着发动机转速的增大而增加。研究显示,发动机转速从1 500 r/min增大到3 000 r/min,柴油车的NO_x排放量增加^[30]。在较高的发动机转速下,更多的燃料被注入燃烧室,产生更多的热量,从而导致更高的缸内温度,增加了NO_x的排放。此外,在较高发动机转速下,气缸内的气流运动导致燃料和空气之间的混合更快,点火延迟更短,减少了每个发动机循环的反应时间,导致缸内气体温度峰值更高,这也增加了NO_x的排放^[31]。

1.3 不同工作条件下 CO_x 的排放特性

1.3.1 海拔高度对 CO_x 排放的影响 一般情况下, CO 排放随着海拔的升高而增加。在 2 990 m 的海拔高度, CO 排放量比近海平面增加了大约 209%^[27]。在高海拔地区, 氧气浓度不足, 且缸内压力较低, 导致空气和燃油混合不充分。因此, 空气和燃料之间的燃烧不完全, 并释放出大量的 CO。高海拔条件下, 低进氧量对 CO 的氧化产生不利影响, 因此增加了 CO 的排放, 但高海拔下较高的缸内燃烧温度也会促进 CO 的氧化, 一定程度上减少了 CO 的产生。

高海拔地区的 CO₂ 排放量更高, 因为高海拔地区较高的排气温度有利于加强排气中碳氢化合物和烟灰的氧化^[32]。

1.3.2 车速对 CO_x 排放的影响 CO 排在低速阶段较多, 而在高速阶段较少。低速阶段尾气中 CO 排放量更高, 而在高速条件下 CO 被更有效地催化转化为 CO₂^[33]。

随着车速的增大, 发动机的负荷和速度都变得更高。较高的发动机转速有利于增强进气的湍流, 从而加速室内空气和蒸气燃料的混合, 更均匀的空气燃料混合物可以降低 CO 的排放。

此外, 低速阶段发生的稀薄燃烧也导致尾气 CO 排放量更高, 从而催化转化为 CO₂, 导致低速阶段的 CO₂ 排放量最大^[34]。其他研究也表明, 在低速情况下 CO₂ 排放量较高, 中高速情况下 CO₂ 排放通常较低^[35]。

1.3.3 发动机转速和负荷对 CO_x 排放的影响 CO 排放随着汽车发动机转速的增大而增加。由于进气不足, 在浓混合气中 HCs 无法转化为 CO₂, CO 的浓度通常最高。因此, 发动机在过渡条件下(例如形成浓混合气体的加速阶段)会增加 CO 的排放^[36]。

发动机负荷越高, CO₂ 形成就越多, 这是因为油耗增加^[37], 需要更多燃料的发动机会产生更多的 CO₂。

通常, 柴油机在中等负荷工况下排放的 CO 较少。而当柴油机在小负荷工况下运行时, 燃油混合气过稀, 增加了火焰淬熄的发生率, 从而促进了 CO 的产生; 在大负荷工况下, 燃油混合气过浓, 加剧了缸内的局部缺氧, 导致产生的 CO 增加^[21]。

较高的负荷会提高缸内温度, 随着进气冲程和压缩冲程中温度的升高, 大量的燃油易于蒸发并与

周围空气混合。同时, 较高的缸内温度使空气/燃料的混合更加均匀, 使得较高车速下的 CO 排放减少^[18]。

1.4 不同工作条件下 HCs 的排放特性

由于 HCs 是柴油不完全燃烧的产物, 因此, 其排放随着车速的提高而降低^[28]。1) 在较低的温度和速度条件下, 燃料燃烧效率不高, 导致 HCs 的排放相对较高。2) 车速的提高可以增强进气的流动强度, 使燃料和空气混合更均匀, 降低了 HCs 的浓度。3) 随着速度的增加, 车辆的发动机负荷变大, 高负荷将提高缸内的温度, 有利于 HCs 的氧化和减排。4) 气缸温度的升高导致气缸壁温度的升高, 较高的气缸壁温度会缩短淬火距离, 减少 HCs 的形成^[18]。5) 温度的升高还加速了热氧化的反应速率; 与燃烧反应相比, 热氧化是浸设在高温富氧区域中的燃料氧化的重要机制。

此外, 当发动机转速增加时, 燃烧持续时间缩短会增加 HCs 的排放^[38], 相反, 柴油机始终在稀油条件下运行, 会导致 HCs 排放量的相对减少。

1.5 不同工作条件下 PAHs 的排放特性

HCs 中最重要的一类是 PAHs。PAHs 是柴油不完全燃烧过程中产生的有毒有机化学物质, 以气体和细颗粒物的形式存在^[39]。柴油发动机是城市空气中 PAHs 的重要来源之一^[40]。PAHs 作为持久性有机污染物, 可以在大气中进行远距离迁移^[41]。美国国家环境保护局将 16 种 PAHs 列为优先污染物。由于 PAHs 在环境中很难进行生物和化学降解, 因此其在大气中的存在时间更持久, 危害范围更广^[42-43]。

1.5.1 季节差异对 PAHs 排放的影响 较轻的 PAHs 主要以气体形式存在, 该过程会随着温度的升高而增强, 导致 3 环和 4 环 PAHs 的排放增多^[44]。较重的 PAHs 主要存在于颗粒中, 并随着环境温度的下降而占主导地位, 这表现为更高的气-粒转化率^[45]。

研究发现, 在夏季, 芴、菲、荧蒹、芘和苯并[k]荧蒹的总和占到总 PAHs 的一半以上; 而在冬季, 芴、菲、蒽、荧蒹、芘、苯并[a]蒽、苯并[g, h, i]芘、茚并[1, 2, 3-cd]芘和苯并[k]荧蒹的排放占总 PAHs 的一半^[46]。通常, 高分子量 PAHs 的排放量要少于低分子量 PAHs 的排放量^[47]。

1.5.2 发动机转速对 PAHs 排放的影响 发动机

转速的提高会增加 PAHs 的排放^[48],因为燃料在高速汽缸中存留时间缩短,导致燃烧不完全。而在较低的发动机转速下,排放的颗粒相 PAHs 浓度较低,这是由于燃烧室内温度普遍较低,阻止了燃料分子的大量热解^[49]。发动机转速的升高将缸内温度提高到最佳温度以上,从而加速循环和有机物的再燃,减少了包括 PAHs 在内的有机物的形成^[38]。在较高的发动机转速下,颗粒相 PAHs 排放降低的另一个原因是燃烧和废气温度升高,颗粒物结合的部分 PAHs 迁移至气相,颗粒上的 PAHs 凝结减少^[49]。

1.5.3 车速对 PAHs 排放的影响 在较高的行驶速度下,尾气中 PAHs 排放量较低。平均车速的增加会提高排气温度,从而导致 PAHs 氧化更充分;而低速行驶时,燃烧不完全,导致更多的 PAHs 产生。柴油车总 PAHs 的排在道路拥挤情况下比在巡航状态下要高约一个数量级^[50]。

此外,PAHs 排放还受其他多个因素的影响,例如发动机负荷、燃料特性、排放控制系统的使用以及车辆型号和年份^[51]。

1.6 排放特性小结

柴油内燃机尾气污染物的排放与其转速和负荷密切相关。其中,CO 和 HCs 排放均随着车速的增大而降低。但是,NO_x 和 PM 的排放随车速增大而增加^[18]。在固定车速下,随着海拔的升高,CO、HCs 和 PM 的排放均会增加,而 NO_x 的排放随着海拔先增加后下降(表 1)。

表 1 柴油内燃机尾气不同污染物在不同工作条件下的浓度变化趋势

Table 1 Concentration variation trend of different pollutants in diesel exhaust with different working conditions

污染物	海拔	车速	发动机转速	发动机负荷
PM	↑	↑	↑	↑
NO _x	↑~2 400 m~↓	↑	↑	↑
CO _x	↑	↓	↑	↑
HCs		↓	↑	
PAHs		↓	↑	

注:表中↑表示该污染物浓度随此种工作条件的增加而增加;↓表示该污染物浓度随此种工作条件的增加而减少。

2 工作条件对柴油内燃机尾气污染物排放的影响机制

总结已有的研究发现,各种工作条件(海拔高

度、车速、发动机转速、负荷等)都会对柴油机尾气中各类污染物(PM、NO_x、CO_x、HCs、PAHs)的排放产生影响,但其影响机理较为集中,都是通过影响内燃机内的燃烧温度、进氧量、油气混合程度和燃烧时间等影响各类污染物的产生过程和产量(图 2)。

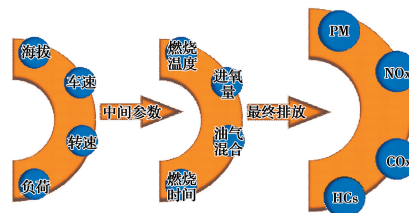


图 2 工作条件对内燃机尾气中污染物排放的影响机理

Fig. 2 Influence mechanism of working conditions on pollutant emission in internal combustion engine exhaust

2.1 燃烧温度

工作条件的改变会影响内燃机的燃烧温度,随着海拔的升高,气缸内进气量下降,燃烧恶化,燃油温度升高^[21]。车速的提高也会使发动机的负荷和转速都变得更高,进而显著提高缸内温度^[18]。其中,发动机转速的升高将使更多的燃料被注入燃烧室,产生更多的热量,从而导致更高的缸内温度^[38]。更高的负荷也会提高缸内温度^[18]。燃烧温度的升高会导致 PM、NO_x 排放增加;CO_x 中 CO₂ 的排放随着温度的升高而升高,CO 的排放却随之减少;随着温度的升高,HCs 排放总量减少,其中,环境风险较大的持久性污染物 PAHs 随温度的升高从颗粒相迁移至气相的部分增多。

2.2 进氧量

进氧量也随工作条件的变化而变化,随着海拔的升高,吸入气缸的氧气含量降低,导致局部缺氧和燃烧恶化^[20]。在高速下,氧气的百分比较高。随着车速的增加,发动机的负荷和速度都变得更高^[29]。随着进氧量的减少,PM 和 HCs 排放增加,NO_x 排放减少;进氧量减少抑制了 CO 的氧化,导致 CO 排放增多,CO₂ 排放减少。

2.3 油气混合

工作条件的改变还会影响内燃机的油气混合状况。在高海拔地区,氧气浓度不足,并且缸内压力较低,导致空气和燃油的混合不充分,因此,空气和燃料之间的燃烧不完全^[27]。随着车速的增大,发动机的负荷和转速都变得更高。较高的发动机转速有利于增强进气的湍流,从而加速室内的空气和蒸气燃料的混合^[29]。油气混合更充分,PM、NO_x 排放增

多,而CO和HCs的排放减少。

2.4 燃烧时间

燃烧时间也随工作条件的变化而变化。在高海拔地区,发动机的点火延迟变得非常长,直到活塞接近上止点时,才能点燃混合气,这导致缸内燃烧延迟和膨胀冲程^[18]。随着车速的增大,发动机负荷变大,高负荷将提高缸内温度,导致气缸壁温度的升高,较高的气缸壁温度会缩短淬灭距离^[18]。此外,在较高发动机转速下,气缸内的气流运动导致燃料和空气之间的混合更快,加之较高的气缸壁温度,导致淬灭距离缩短,点火延迟更短,燃料在高速汽缸中存留时间缩短,燃烧持续时间缩短^[31, 38]。点火延迟更短,减少了每个发动机循环的反应时间,增加了NO_x的排放,但减少了HCs的形成。

2.5 小结

从上述研究发现,柴油内燃机的尾气污染物排放受工作条件的影响较大,海拔、车速、转速和负荷等工作条件都会影响尾气中各类污染物的排放特征。但对于柴油机的使用而言,以上工作条件都是被动选择的,驾驶过程中,除了慢行热车、较长时间等待要熄火、高速关车窗等驾驶习惯外,驾驶员可以自主调控的减排手段并不多。柴油内燃机的尾气减排更多地需要依靠改善燃料质量和提升尾气处理能力两个方面。

已有研究显示,有机污染物与金属共同作用在颗粒物表面,生成了对环境和人类存在巨大健康风险的环境持久性自由基^[52-54]。目前,对柴油机尾气污染物的研究多集中在PM、NO_x、CO_x和HCs等常规污染物的定性、定量上。而颗粒物中含有大量金属,在气缸的高温高压条件下,尾气中的常规有机污染物与金属相互作用很容易在颗粒物表面生成持久性自由基,并随着尾气排放到环境中,相比前驱污染物可能造成更大的环境风险,而柴油机尾气污染物中的环境持久性自由基研究较少。需要进一步研究的问题包括:

1)为减缓大气污染及全球气候效应,应扩大柴油内燃机尾气污染物研究对象的范围,如有巨大环境风险且长久存在于环境中的持久性自由基。系统研究不同工作条件下柴油内燃机尾气污染物中环境持久性自由基的排放特性及生成机理,完善尾气污染物排放机制。

2)柴油内燃机排放污染物环境行为的差异导致其环境风险各不相同。深入地研究柴油内燃机尾气污染物的组成及其在环境行为过程中的吸附、降解

等过程,定量研究尾气中不同污染物及持久性自由基对环境污染的贡献,从而更好地阐述尾气对环境的影响过程。

3)柴油内燃机尾气污染对居民的健康风险应深入研究。进一步分析柴油内燃机尾气污染物的毒理效应,区分环境持久性自由基及其前驱污染物的毒理效应,为柴油内燃机尾气污染的防治及相关领域的研究提供毒理学理论支撑。

3 降低柴油内燃机尾气污染物排放的措施

降低柴油内燃机尾气污染物排放的措施通常分为机内控制和后处理技术。通过调整发动机的工作参数,使其更合理地燃烧,降低污染物的排放,以达到机内控制的目的。后处理技术则为使产生的尾气通过转换器或催化还原技术实现已排放出的污染物的转化净化。此外,设定尾气污染物排放的标准、立法更是减少柴油车尾气污染物排放的重要保障性措施。

3.1 机内控制

3.1.1 提升柴油品质 研究表明,柴油中的PAHs对尾气中PAHs的排放有重要贡献,尾气中PAHs是由柴油中具有2~3个芳香环的PAHs形成的^[55]。因此,降低柴油中PAHs含量,改善柴油品质,有助于抑制这类污染物的排放。

3.1.2 添加清洁燃料 清洁、可再生的H₂具有很强的潜力,将来可能成为汽车燃料。H₂作为内燃机燃料具有许多优势,尤其适用于火花点火发动机^[56]。氢在柴油内燃机中的添加可以减少颗粒的数量和尺寸^[57]。

3.1.3 使用替代燃料 生物燃料或生物柴油可以用作化石柴油的替代品,并且可以从可再生资源中产生,同时,最大程度减少CO₂的产生^[58]。与传统燃料相比,生物柴油的润滑性能更好^[59-60]。生物柴油是未来燃料领域最重要的竞争者之一。许多研究发现,通过使用生物柴油及其柴油混合物,可以显著地减少诸如NO_x以外的HCs、灰分、PM、CO_x等的排放^[61]。

3.2 后处理技术

3.2.1 选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR) SCR是降低柴油内燃机尾气中NO_x的有效方法,将尿素溶液注入废气中,尿素溶液热解释放出氨气,与废气充分混合,还原NO_x为氨气和水^[62]。在车辆高速运行时,当催化剂达到最佳

运行条件,SCR可进一步有效降低发动机排出的 NO_x ^[63]。而尿素的不完全分解和沉积物的积累是SCR的主要问题^[64]。

3.2.2 废气再循环装置 废气再循环装置也是一种减少柴油发动机尾气中 NO_x 排放的有效技术,主要通过热机制和稀释机制来减少 NO_x 排放。其中,热机制为通过 CO_2 和 H_2O 较高的热容量降低气缸温度,较低的气温导致较少的 NO_x 形成。而稀释机制则是降低氧气浓度,使局部燃烧率降低,从而减少 NO_x 的排放^[65]。

3.3 设定标准、立法

完善车辆尾气排放和燃料质量的技术标准、建立空气质量限值的立法更是减少柴油车尾气污染物排放的重要保障性措施。为了显著减少柴油车辆的温室气体排放,必须减少车辆总规模,或者通过更严格的 CO_2 排放标准、更好的策略执行来减少现实世界中的 CO_2 排放值。

4 结论

不同工作条件(海拔、车速、发动机转速和负荷)对尾气污染物排放的影响差异较大。柴油内燃机尾气污染物在不同工作条件下的排放特性及形成机理是城市大气污染与治理领域中的重要科学问题,及时对其进行全面总结、深入讨论与工作展望,有助于推进尾气污染物的减排、改善环境空气质量等工作。

1)海拔、车速、发动机转速、负荷等对柴油机尾气中各类污染物(PM 、 NO_x 、 CO_x 、 HCs 、 PAHs)排放的影响主要是通过影响内燃机内的燃烧温度、进氧量、油气混合程度和燃烧时间等,进而影响各类污染物的产生和排放。

2)柴油内燃机尾气污染物在环境行为过程中的吸附、降解等过程以及污染物之间的相互作用值得深入探讨。柴油机尾气中有毒有害成分,如环境持久性自由基的排放特性及影响过程也需要进一步研究,从而更全面地阐述尾气对环境的影响过程。

3)柴油内燃机的尾气污染物排放受到海拔、车速、转速和负荷等工作条件的影响较大。但是,对于柴油机的使用而言,使用人员可以自主调控的减排手段并不多。柴油内燃机的尾气减排更多地需要依靠改善燃料质量和提升尾气处理能力两个方面。

参考文献:

[1] OWUSU P A, SARKODIE S A. Global estimation of mortality, disability-adjusted life years and welfare cost

from exposure to ambient air pollution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 742: 140636.

- [2] World Health Organization (WHO). *Ambient (outdoor) air quality and health* [R]. 2019.
- [3] DG Environment. *Cleaner air for all* [R]. European Commission, 2018.
- [4] 庞凯莉,张凯山,第宝锋,等. 中国农业与工程机械尾气减排控制措施的费效分析[J]. *中国环境管理*, 2019, 11(2): 55-61.
- PANG K L, ZHANG K S, DI B F, et al. Cost-benefit analysis of emission control measures for agricultural and industrial equipment in China [J]. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2019, 11(2): 55-61. (in Chinese)
- [5] WANG Z C, LIU X Y, MU Y L, et al. The exhaust emission online detection on the diesel engine [J]. *Optik*, 2018, 164: 126-131.
- [6] CAMES M, HELMERS E. Critical evaluation of the European diesel car boom-global comparison, environmental effects and various national strategies [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2013, 25(1): 1-22.
- [7] ACEA. *The automobile industry pocket guide 2015-2016* [EB/OL]. European Automobile Manufacturers Association. http://www.acea.be/uploads/publications/POCKET_GUIDE_2015-2016.pdf, Accessed date: 9 May 2017
- [8] 智研咨询集团. 2018-2024年中国汽车市场专项调研及投资方向研究报告[R]. 2018.
- Intelligence Research Group. *Special research and investment direction research report of automobile market in China(2018-2024)* [J]. 2018.
- [9] LONGHIN E, GUALTIERI M, CAPASSO L, et al. Physico-chemical properties and biological effects of diesel and biomass particles [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215: 366-375.
- [10] MAHESH S, RAMADURAI G, SHIVA NAGENDRA S M. Real-world emissions of gaseous pollutants from diesel passenger cars using portable emission measurement systems [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2018, 41: 104-113.
- [11] 蒲川. 用于辅助柴油燃烧的车载式甲醇重整制氢铜基催化剂的研究[D]. 福建 厦门: 厦门大学, 2019.
- PU Y C. *Study on Cu-based catalysts used for on-board reforming of methanol for hydrogen production in assisting diesel combustion applications* [D]. Xiamen, Fujian: Xiamen University, 2019. (in Chinese)
- [12] LAPUERTA M, RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ J,

- SÁNCHEZ-VALDEPEÑAS J. Soot reactivity analysis and implications on diesel filter regeneration [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 78: 100833.
- [13] 戴丽. 不可忽视的柴油尾气污染[J]. *节能与环保*, 2017(2): 36-37.
- DAI L. Nonnegligible diesel exhaust pollution [J]. *Energy Conservation & Environmental Protection*, 2017(2): 36-37. (in Chinese)
- [14] 黄渤, 王敏玲, 陈倩, 等. 烟台市船舶排放特征及对空气质量的影响[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2020, 59(4): 98-108.
- HUANG B, WANG M L, CHEN Q, et al. Mass spectra characteristics of ship emission and its influence on air quality of Yantai City [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2020, 59(4): 98-108. (in Chinese)
- [15] 李炳章, 张文军, 张园园, 等. 柴油车尾气净化技术研究进展[J]. *山东化工*, 2019, 48(9): 105-106.
- LI B Z, ZHANG W J, ZHANG Y Y, et al. Research progress on diesel exhaust purification technology [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(9): 105-106. (in Chinese)
- [16] 唐智亿, 徐军昶, 张雅斌, 等. 西安市汽车尾气污染物与气象条件特征分析[J]. *气象与环境科学*, 2020, 43(2): 70-78.
- TANG Z Y, XU J C, ZHANG Y B, et al. Analysis of vehicle exhaust pollutants and meteorological conditions in Xi'an [J]. *Meteorological and Environmental Sciences*, 2020, 43(2): 70-78. (in Chinese)
- [17] 刘海峰, 王灿, 孔祥恩, 等. 柴油烃族组分对柴油机排放的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(2): 479-491.
- LIU H F, WANG C, KONG X E, et al. Effect of diesel hydrocarbon group components on diesel engine emissions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(2): 479-491. (in Chinese)
- [18] WANG X, YIN H, GE Y S, et al. On-vehicle emission measurement of a light-duty diesel van at various speeds at high altitude [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 263-269.
- [19] WANG J, YUAN J S, LIU S J, et al. Controlling emissions and correcting power of nonroad naturally aspirated diesel engine operating at high altitude [J]. *Journal of Energy Engineering*, 2019, 145(6): 04019025.
- [20] HE C, GE Y S, MA C C, et al. Emission characteristics of a heavy-duty diesel engine at simulated high altitudes [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(17): 3138-3143.
- [21] 余林啸, 葛蕴珊, 谭建伟, 等. 重型柴油机在不同海拔地区的燃烧与排放特性[J]. *内燃机学报*, 2013, 31(6): 507-512.
- YU L X, GE Y S, TAN J W, et al. Combustion and emission characteristics of a heavy-duty diesel engine at different altitudes [J]. *Transactions of CSICE*, 2013, 31(6): 507-512. (in Chinese)
- [22] 高深, 胥昌懋, 赵磊, 等. 润滑油参数对柴油机颗粒排放成分及特性影响的试验研究[J]. *上海交通大学学报*, 2019, 53(11): 1285-1293.
- GAO S, XU C M, ZHAO L, et al. Experimental study on the effect of lubricating oil parameters on constituent and characteristics of diesel engine particle emission [J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2019, 53(11): 1285-1293. (in Chinese)
- [23] KWEON C B, FOSTER D E, SCHAUER J J, et al. Detailed chemical composition and particle size assessment of diesel engine exhaust [J]. *SAE Technical Papers*, 2002, 34(34): 23-28.
- [24] SHUKLA P C, GUPTA T, LABHSETWAR N K, et al. Trace metals and ions in particulates emitted by biodiesel fuelled engine [J]. *Fuel*, 2017, 188: 603-609.
- [25] 李娟, 王新锋, 薛丽坤, 等. 济南市典型机动车的尾气颗粒物污染特征与影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(1): 35-43.
- LI J, WANG X F, XUE L K, et al. Study on pollution characteristics and the influencing factors of exhaust particles from typical vehicles in Jinan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(1): 35-43. (in Chinese)
- [26] JHANG S R, CHEN K S, LIN S L, et al. Evaluation of the reduction in carbonyl emissions and ozone formation potential from the exhaust of a heavy-duty diesel engine by hydrogen-diesel dual fuel combustion [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 132: 586-594.
- [27] WANG H H, GE Y S, HAO L J, et al. The real driving emission characteristics of light-duty diesel vehicle at various altitudes [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 191: 126-131.
- [28] WANG G, CHENG S Y, LANG J L, et al. On-board measurements of gaseous pollutant emission characteristics under real driving conditions from light-duty diesel vehicles in Chinese cities [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 46: 28-37.
- [29] ZHANG P, SU X, CHEN H, et al. Experimental

- investigation on NO_x and PM pollutions of a common-rail diesel engine fueled with diesel/gasoline/isopropanol blends [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(9): 2260-2274.
- [30] 马志磊, 何超, 李加强, 等. 行驶档位与发动机运行工况对重型柴油货车 NO_x、CO₂、CO 排放的影响[J]. *环境工程*, 2019, 37(2): 124-129.
MA Z L, HE C, LI J Q, et al. Influence of driving gear and engine condition on road emission of heavy duty diesel trucks [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(2): 124-129. (in Chinese)
- [31] SENER R, YANGAZ M U, GUL M Z. Effects of injection strategy and combustion chamber modification on a single-cylinder diesel engine [J]. *Fuel*, 2020, 266:117122.
- [32] YIN H, GE Y S, WANG X, et al. Idle emission characteristics of a light-duty diesel van at various altitudes [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 70: 117-122.
- [33] QUIROS D C, THIRUVENGADAM A, PRADHAN S, et al. Real-world emissions from modern heavy-duty diesel, natural gas, and hybrid diesel trucks operating along major California freight corridors [J]. *Emission Control Science and Technology*, 2016, 2(3): 156-172.
- [34] GRIGORATOS T, FONTARAS G, GIECHASKIEL B, et al. Real world emissions performance of heavy-duty Euro VI diesel vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 201: 348-359.
- [35] ZHANG S J, WU Y, LIU H, et al. Real-world fuel consumption and CO₂ emissions of urban public buses in Beijing [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1645-1655.
- [36] CHONG H S, PARK Y, KWON S, et al. Analysis of real driving gaseous emissions from light-duty diesel vehicles [J]. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 2018, 65: 485-499.
- [37] ANWAR M, RASUL M G, ASHWATH N. A pragmatic and critical analysis of engine emissions for biodiesel blended fuels [J]. *Fuel*, 2020, 270: 117513.
- [38] AGARWAL A K, GUPTA T, BOTHRA P, et al. Emission profiling of diesel and gasoline cars at a City traffic junction [J]. *Particuology*, 2015, 18: 186-193.
- [39] ZHAO T, YANG L X, HUANG Q, et al. PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (nitrated-PAHs and oxygenated-PAHs) in a road tunnel located in Qingdao, China: Characteristics, sources and emission factors [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137521.
- [40] KARALI D, LOUPA G, RAPSOMANIKIS S. Origins of regulated semi-volatile PAHs and metals near an industrial area and a highway in the region of Alexandroupolis, Greece [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2019, 12(7): 767-774.
- [41] MANZETTI S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Environmental fate and transformation [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2013, 33(4): 311-330.
- [42] 杨萌. 大连城市大气中多环芳烃的污染特征和毒性评价[J]. *环境保护与循环经济*, 2020, 40(1): 64-68, 80.
YANG M. Pollution characteristics and toxicity evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Dalian City [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2020, 40(1): 64-68, 80. (in Chinese)
- [43] HAO X W, ZHANG X, CAO X Y, et al. Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emission from gasoline passenger cars using on-road measurements in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 347-355.
- [44] WANG W T, SIMONICH S, GIRI B, et al. Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(15): 2942-2950.
- [45] TOBISZEWSKI M, NAMEŚNIK J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 110-119.
- [46] DEMIR T, YENISOY-KARAKAŞ S, KARAKAŞ D. PAHs, elemental and organic carbons in a highway tunnel atmosphere and road dust: Discrimination of diesel and gasoline emissions [J]. *Building and Environment*, 2019, 160: 106166.
- [47] CASAL C S, ARBILLA G, CORRÊA S M. Alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel/biodiesel exhaust [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 96: 107-116.
- [48] PENG Z H, GE Y S, TAN J W, et al. Emissions from several in-use ships tested by portable emission measurement system [J]. *Ocean Engineering*, 2016, 116: 260-267.
- [49] AGARWAL A K, SRIVASTAVA D K, DHAR A, et al. Effect of fuel injection timing and pressure on

- combustion, emissions and performance characteristics of a single cylinder diesel engine [J]. *Fuel*, 2013, 111: 374-383.
- [50] DENG W, FANG Z, WANG Z Y, et al. Primary emissions and secondary organic aerosol formation from in-use diesel vehicle exhaust: Comparison between idling and cruise mode [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134357.
- [51] 王春杰, 郝利君, 张传楨, 等. 柴油机排气中可溶性有机物排放的特性 [J]. *内燃机学报*, 2020, 38(3): 241-248.
- WANG C J, HAO L J, ZHANG C Z, et al. Emission characteristics of soluble organic fraction during exhaust transportation of a diesel engine [J]. *Transactions of CSICE*, 2020, 38(3): 241-248. (in Chinese)
- [52] ZHAO Z Y, WU M X, ZHOU D D, et al. CuO and TiO₂ particles generated more stable and stronger EPFRs in dark than under UV-irradiation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145555.
- [53] YI P, CHEN Q, LI H, et al. A comparative study on the formation of environmentally persistent free radicals (EPFRs) on hematite and goethite: Contribution of various catechol degradation byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(23): 13713-13719.
- [54] ZHAO Z Y, CHEN Q, LI H, et al. The exposed hematite surface and the generation of environmentally persistent free radicals during catechol degradation [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021, 23(1): 109-116.
- [55] DE SOUZA C V, CORRÊA S M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil [J]. *Fuel*, 2016, 185: 925-931.
- [56] JAMROZIK A, GRAB-ROGALIŃSKI K, TUTAK W. Hydrogen effects on combustion stability, performance and emission of diesel engine [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19936-19947.
- [57] ZHOU J H, CHEUNG C S, ZHAO W Z, et al. Diesel-hydrogen dual-fuel combustion and its impact on unregulated gaseous emissions and particulate emissions under different engine loads and engine speeds [J]. *Energy*, 2016, 94: 110-123.
- [58] VISWANATHAN V K, THOMAI P. Performance and emission characteristics analysis of *Elaeocarpus Ganitrus* biodiesel blend using CI engine [J]. *Fuel*, 2021, 288: 119611.
- [59] SIDHARTH, KUMAR N. Performance and emission studies of ternary fuel blends of diesel, biodiesel and octanol [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020, 42(18): 2277-2296.
- [60] KARTHICKEYAN V, ASHOK B, THIYAGARAJAN S, et al. Comparative analysis on the influence of antioxidants role with *Pistacia khinjuk* oil biodiesel to reduce emission in diesel engine [J]. *Heat and Mass Transfer*, 2020, 56(4): 1275-1292.
- [61] MALLESHAM D, KRISHNARAJ J, RAVIKIRAN C. Performance and emission study of *sesbania aculeate* biodiesel in a VCR diesel engine [J]. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 2020, 14(4): 7551-7568.
- [62] 刘明, 何超, 李加强, 等. 柴油车固体 SCR 系统运行及 NO_x 排放特性研究 [J]. *车用发动机*, 2019(1): 53-57, 71.
- LIU M, HE C, LI J Q, et al. Solid SCR system operation and NO_x emission characteristics of diesel vehicle [J]. *Vehicle Engine*, 2019(1): 53-57, 71. (in Chinese)
- [63] SALEHIAN A, SHIRNESHAN A. The effect of cordierite-platinum SCR catalyst on the NO_x removal efficiency in an engine fueled with diesel-ethanol-biodiesel blends [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(8): 2236-2253.
- [64] 樊星, 亢思静, 李坚, 等. 非热等离子体强化尿素-SCR 脱除 NO_x [J]. *环境工程*, 2019, 37(3): 118-123.
- FAN X, KANG S J, LI J, et al. Removal of NO_x by non-thermal plasma enhanced urea-SCR [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(3): 118-123. (in Chinese)
- [65] WANG Z G, ZHOU S, FENG Y M, et al. Research of NO_x reduction on a low-speed two-stroke marine diesel engine by using EGR (exhaust gas recirculation)-CB (cylinder bypass) and EGB (exhaust gas bypass) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(30): 19337-19345.

(编辑 胡玲)