

DOI: 10.7652/xjtuxb201811022

残余灰分对低温等离子体再生颗粒物捕集器的影响

崔应欣, 蔡忆昔, 施蕴曦, 樊润林, 陈祎, 季亮
(江苏大学汽车与交通工程学院, 212013, 江苏镇江)

摘要: 为了研究残余灰分对低温等离子体(NTP)柴油机颗粒物捕集器(DPF)再生的影响,搭建了颗粒物(PM)捕集系统及 NTP 喷射再生 DPF 试验系统,并利用傅里叶红外光谱仪及 X 射线能谱仪分析了灰分中的官能团及元素组成。研究表明,残余灰分提高了 DPF 的导热热阻,使得再生过程中 DPF 内部温度升高。残余灰分减小了 DPF 的孔隙率,PM 捕集率升高,完全再生时的碳去除量明显增多,增幅达 34.0%。灰分样品中主要成分为金属氧化物及无机盐,金属元素质量分数达 23.8%~27.4%,P 和 S 元素质量分数分别在 6.8%~8.9%和 9.6%~14.4%。此外,灰分样品中还含有少量有机物,其中含氧官能团和芳香环的吸收峰较为明显。75%负荷下得到的灰分样品中的 C、O 含量比相对最低,表明该样品中金属氧化物及无机盐含量相对较高,而有机物含量较低。

关键词: 柴油机颗粒物捕集器;灰分;再生;官能团

中图分类号: TK421.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2018)11-0150-06

Effects of Residual Ash on Diesel Particulate Filter Regeneration by Non-Thermal Plasma Technology

CUI Yingxin, CAI Yixi, SHI Yunxi, FAN Runlin, CHEN Yi, JI Liang
(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangshu 212013, China)

Abstract: In order to study the effects of residual ash on the regeneration of diesel particulate filter (DPF) by non-thermal plasma (NTP) technology, a particulate matter (PM) loading system and a DPF regeneration system by NTP technology were built up. An Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and an energy dispersive spectrometer (EDS) were used to analyze the functional groups and elements composition. The results showed that the residual ash can improve the thermal-conduction resistance, leading to a temperature rise during the DPF regeneration, and reduces the DPF porosity, increasing the trapping rate of PM. The carbon removal mass increases by 34.0% in a complete DPF regeneration. The major compositions of residual ash are metallic oxides and inorganic salts with a total metal element mass content of 23.8%-27.4%. The mass contents of elements P and S are 6.8%-8.9% and 9.6%-14.4%, respectively. In addition, there are also small contents of organics contained in the residual ash, and the absorption peaks of oxygen-containing functional groups and aromatic rings appear in the FTIR analysis. And relatively least contents of elements C and O exist in the ash sample obtained under 75% engine load. The low contents of C and O indicate high contents of metallic oxides and inorganic salts and low content of organics.

Keywords: diesel particulate filter; residual ash; regeneration; functional groups

2016 年 12 月 23 日,环境保护部、国家质检总局联合发布了《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》,进一步加强了对颗粒物(PM)排放限值的要求。燃油在高温缺氧的环境下裂解形成多环芳香烃,多环芳香烃经历脱氢聚合成碳烟晶核,随后以碰撞凝结和表面反应两种形式长大,生成链状或团絮状的聚集物,最终生成干碳烟。可溶性有机物中的重质组分通过吸附和凝结覆盖在碳烟上,最终形成 PM^[1]。除了干碳烟及可溶性有机物,PM 中还含有一定量的灰分。灰分主要来自于润滑油添加剂及因柴油机缸内磨损、腐蚀而脱落的金属碎片^[2-3]。颗粒物捕集器(DPF)对 PM 的捕集率可达 90%以上,其技术关键是需要定期进行再生,即氧化分解沉积在 DPF 内部的 PM^[4-6]。灰分因其不可燃烧性,在再生过程中不能被去除,会逐渐沉积在过滤通道内,最终堵塞 DPF,影响发动机性能^[7-8]。Sappok 等利用一套可加速灰分生成的试验系统探究了灰分对 DPF 背压的影响,结果表明,灰分的沉积降低了 DPF 有效过滤面积,导致滤体前端局部碳烟加载量升高^[9]。此外,Sappok 等分析了一个使用了 5 300 km 的 DPF 内部的沉积物,发现灰分含量占沉积物总量的 50%以上^[10]。Chen 等建立了 DPF 热再生数值模型,深入研究了 DPF 入口通道内的流动特性以及对流换热过程,发现沉积在过滤通道内的灰分会影响 DPF 内的排气流通及热传递,使得 DPF 壁温升高、积碳氧化速率提升^[11]。

目前,国内外学者对灰分的研究主要依靠计算机软件模拟,在柴油机试验台架上进行灰分加载试验的研究较少。

本文搭建了 PM 加载系统以及 NTP 离线再生 DPF 系统,探究不同灰分含量对 NTP 离线再生 DPF 的影响;利用傅里叶红外光谱仪、X 射线能谱仪分析了残余灰分中的官能团,并对灰分中的元素进行了定性分析。

1 试验装置及流程

1.1 试验装置

PM 加载系统如图 1 所示,主要包括测功机、柴油机、排气通路、皮托管压差计和 EEPS 等。所用柴油机型号为 YD480Q,主要技术参数如表 1 所示。发动机排气口设有两条排气通路,暖机期间排气从暖机通路排出,暖机结束后利用 DPF 捕集 PM。

PM 成分受发动机工况影响较大^[12],设置暖机通路可更好地控制 DPF 中沉积的 PM 的组分。试验所用 DPF 材料为堇青石陶瓷,主要参数如表 2 所示。

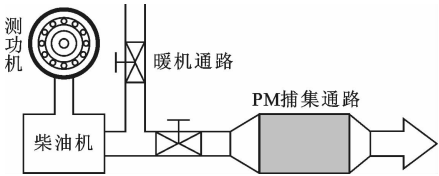


图 1 PM 捕集试验装置示意图

表 1 YD480 柴油机技术参数

参数	数值
标定功率/kW	29
缸径×行程/mm×mm	80×90
排量/L	1.809
压缩比	22.5
最大扭矩/N·m	99

表 2 DPF 结构参数

参数	数值
直径×长度/mm×mm	144×152
孔密度/cm ⁻²	31
壁厚/mm	0.36
孔隙率/%	50
适合柴油机排量/L	1.2~2.8

NTP 喷射再生 DPF 试验系统如图 2 所示,主要包括氧气瓶、冷却系统、NTP 发生器、等离子体电源、温控装置以及测量仪器等。试验所用气源是体积分数为 99.5%的氧气。冷却装置包括风冷和水冷,用于控制放电区域的温度,防止温度过高影响放电效率。等离子体电源型号为 CTP-2000K(工作电压:0~25 kV;工作频率:7~20 kHz)。NTP 发生器采用介质阻挡放电,为同轴圆柱结构。内电极为不锈钢管,外径为 48 mm;阻挡介质为石英玻璃管,内径为 52 mm、壁厚为 2 mm;石英玻璃管外包裹有细铁丝网,作为外电极。温控装置既可均匀加热 DPF,也可作为保温装置。TDS3034B 示波器用于监测电源放电工况;气体分析仪可实时监测 CO、CO₂ 的浓度。气源流经 NTP 发生器放电区域时会被电离,生成具有强氧化性的活性物质,如 O₃ 等,这些活性物质可使常规条件下较难启动的反应得以进行,即可与 DPF 中的积碳在较低的温度下发生氧

化反应。当活性物质开始与积碳反应时,释放的热量将使DPF内部温度升高,因此,在DPF内部布置了12个K型热电偶(量程为 $-200\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)用于监测再生进程。图3为DPF内部热电偶测点分布图。图3a为DPF内部热电偶测点径向分布图,12个热电偶测点分布在DPF径向的3个圆柱面上,半径分别为 $R_1=0$ 、 $R_2=0.25M$ 、 $R_3=0.5M$, M 为DPF的直径。图3b为DPF内热电偶测点轴向分布,轴向上有4个界面,轴向距离分别为 $l_1=1/4L$ 、 $l_2=1/2L$ 、 $l_3=3/4L$ 、 $l_4=L$, L 为DPF的长度, $L=152\text{ mm}$ 。

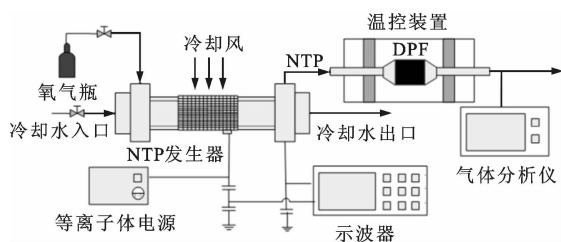


图2 DPF再生试验装置示意图

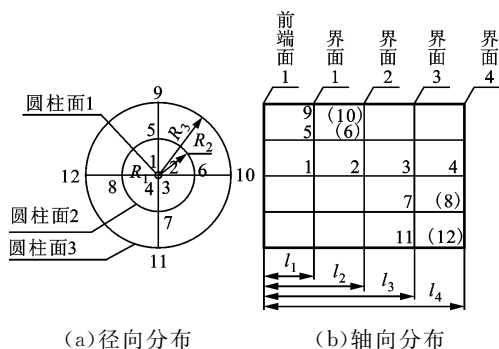


图3 DPF内部测点分布示意图

1.2 试验流程

1.2.1 残余灰分对DPF再生的影响 试验采用3个洁净未使用过的DPF,记为D1、D2、D3,分别进行0、2、4 h的PM捕集试验,捕集工况为2 500 r/min,负荷为75%。捕集试验完成后进行NTP喷射再生DPF试验。再生时将DPF放置在温控装置中,待DPF内部各测点温度基本升至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,即可开始再生。首先稳定气源流量至 5 L/min ,然后打开等离子体电源,调整放电电压为 18 kV ,放电频率为 9 kHz 。经放电生成的NTP流经DPF内部会氧化过滤通道内沉积的PM,待DPF内部沉积的PM可燃组分完全氧化,即气体分析仪中 CO 、 CO_2 浓度降为0后停止。至此,3个DPF实现了不同初始含量的灰分累积。

将经过灰分累积的DPF依次加装至PM捕集

试验系统,进行2 h的PM捕集试验。捕集工况为2 500 r/min,负荷为75%。

捕集完成后在DPF中安装12个温度测点,放入温控装置中,然后进行NTP完全再生DPF试验,步骤同上所述。试验过程中全程监测12个测点的温度,并用气体分析仪实时测量 CO 、 CO_2 的浓度。待12个测点温度均下降时,停止再生。

1.2.2 残余灰分官能团及元素分析 试验采用4个洁净未使用过的DPF进行4 h的PM捕集试验,发动机转速均为2 500 r/min,负荷分别为25%、50%、75%、100%。捕集完成后,利用NTP喷射再生DPF试验系统完全再生DPF,并提取DPF中剩余的灰分,提取出的残余灰分依次记为A25、A50、A75、A100。采用傅里叶红外光谱仪及X射线能谱仪对灰分样品进行分析。

2 试验结果及分析

2.1 残余灰分对NTP再生DPF的影响

评价再生效果的指标主要为再生时间、峰值温度及再生碳去除量。NTP再生DPF为氧化放热反应,因此随着反应的进行,测点温度随之上升。当DPF内部剩余的积碳越来越少时,反应速率减慢,随后测点温度达到峰值并开始下降,表明该测点周围区域的积碳完全再生。本文中将测点温度达到峰值并开始下降的时间称为测点降温时间。

图4为再生试验各测点降温时间图。首先分析再生D1时各测点降温时间图。从轴向分布可见,距离前端面越远,再生速率越慢。以圆柱面1上测点1、2、3、4为例,测点1距离前端面最近,在45 min时达到峰值温度后开始降温,测点4距离前端面最远,在215 min达到峰值温度。圆柱面2、3上的测点也遵循这个降温规律。按径向分布来分析可知,

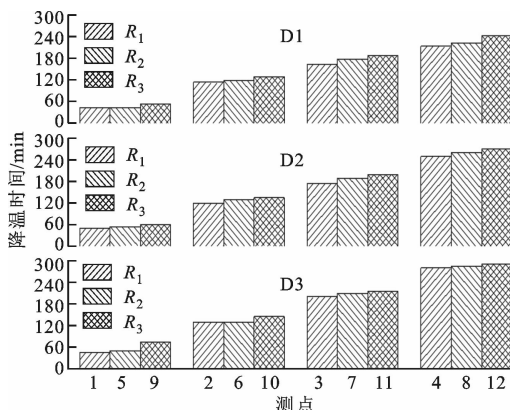


图4 测温点降温时间图

距离 DPF 轴线越远,再生速率也有轻微减幅,以界面 1 上的测点 1、5、9 为例,测点 1 在 DPF 轴线上,测点 9 则在 DPF 最外侧,与测点 9 相比,测点 1 更早完成再生,二者时差为 10 min。界面 2、3、4 也存在这个规律,且时差有变长的趋势。总体来说,界面 1 再生迅速。在 45~55 min 内测点 1、5、9 均已完成再生,而界面 4 再生则较为迟缓。再生进行到 215~245 min 时测点 4、8、12 才陆续完成再生。通过轴向和径向的比较易知,测点降温时间差在轴向分布上差别较大,即 DPF 再生时间对轴向长度更敏感,而在径向分布上差别较小,说明再生基本是从 DPF 前端逐渐向后端推移,NTP 的利用率较高。再生 D2、D3 时各测点降温趋势也符合上述规律,并且各测点降温时差更大,完全再生所用时间越来越长。3 次试验分别花费 245、270、290 min 完成。

表 3 为各测点的峰值温度,由表可见,在轴向分布上,峰值温度随测点距 DPF 前端面距离的增大呈先升高后下降的趋势。以 D2 中圆柱面 2 上的测点

5、6、7、8 为例,测点 5 峰值温度为 156℃,测点 6、7 峰值温度高于测点 5,分别为 178.2、184.1℃,而测点 8 峰值温度为 160.7℃。径向分布上,峰值温度随测点距 DPF 轴线距离的增大基本上呈下降趋势,以 D3 中界面 2 上测点 2、6、10 为例,峰值温度分别为 186.3、176.6、148.3℃。DPF 轴线附近的 NTP 浓度较高,因此,靠近轴线区域的测点再生速率较快,测点的峰值温度更高。3 次试验中,DPF 内部测点峰值温度变化趋势基本一致,但温度峰值有所变化。与 D1 相比,D2、D3 中测点 1、5、6、9、11 的温度峰值略有降低,测点 3、4、7、8、10 的温度峰值有所升高。再生温度以及活性物质浓度对 DPF 再生的速率影响较大。一方面残余灰分提高了 DPF 的导热热阻,使得再生过程中 DPF 内部温度升高;另一方面 DPF 内部温度的升高易引起 NTP 中主要的活性物质 O₃ 分解^[13],进而减缓再生速率,使得 DPF 内部温度降低。因此,随着灰分的累积,DPF 内部测点的再生峰值温度呈现了较为复杂的规律。

表 3 各测点温度峰值℃

DPF	温度峰值											
	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	测点 6	测点 7	测点 8	测点 9	测点 10	测点 11	测点 12
D1	167.1	186.6	181.2	160.9	161.1	180.8	182.4	157.6	134.8	143.0	153.4	137.3
D2	165.3	187.8	183.6	164.3	156.0	178.2	184.1	160.7	131.5	147.8	147.9	140.7
D3	163.9	186.3	187.1	170.0	153.6	176.6	186.4	165.4	128.9	148.3	145.9	138.7

利用气体分析仪监测再生过程中 CO 和 CO₂ 的体积分数,对所得数据进行积分运算,得到再生试验中的碳去除量,计算公式如下

$$m_1 = \int_0^t \varphi_1 q dt \frac{M_C}{V_m} \tag{1}$$

$$m_2 = \int_0^t \varphi_2 q dt \frac{M_C}{V_m} \tag{2}$$

$$m = m_1 + m_2 \tag{3}$$

式中: m_1 和 m_2 分别代表转化为 CO 和 CO₂ 的碳去除量; m 代表转化为 CO 和 CO₂ 的碳去除总量; φ_1 和 φ_2 分别代表 CO 和 CO₂ 的体积分数; t 代表再生时间; q 代表再生气源流量; V_m 代表气体摩尔体积; M_C 代表 C 元素的摩尔质量, $M_C=12\text{ g/mol}$ 。本次试验中, $q=5\text{ L/min}$, $V_m=22.4\text{ L/mol}$ 。

图 5 为再生碳去除量图,同一再生试验中,转化为 CO₂ 的碳去除量大于转化为 CO 的碳去除量,且碳去除量随灰分含量的增加均有所增多。再生 D1 时 m_1 和 m_2 分别为 2.51 和 7.96 g,再生 D3 时 m_1 和 m_2 分别升高至 3.80 和 10.23 g,增幅分别为

51.4%和 28.5%。碳去除总量从 10.47 g 增长为 14.03 g,增幅为 34.0%。3 次再生试验前,DPF 在相同的工况下进行了等时长的 PM 捕集试验,但完全再生时的碳去除量明显增多,这可能是因为残余灰分减小了 DPF 的孔隙率,PM 捕集率升高,PM 捕集量提升,由此也可以解释再生时间变长。

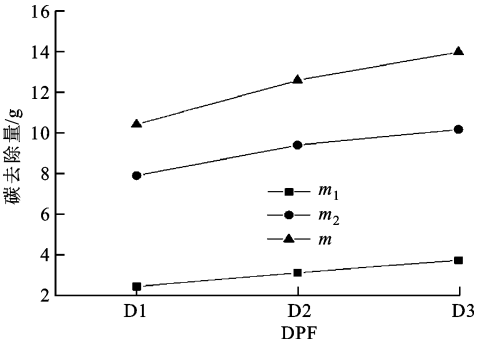


图 5 再生碳去除量图

2.2 残余灰分官能团及元素分析

2.2.1 傅里叶红外光谱分析 图 6 为灰分样品的傅里叶红外光谱图。由图可见,不同负荷下再生所

得灰分的表面官能团较为相似,主要包括波数为 $3\ 080\sim 3\ 590\text{ cm}^{-1}$ 的羟基峰,波数为 $2\ 840\sim 2\ 990\text{ cm}^{-1}$ 的烷基峰,波数为 $915\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 的含氧官能团和芳香环的吸收峰。以样品 A25 为例,在波数为 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 处出现了两个较为明显的吸收峰,分别为 CH_2 非对称伸缩振动和 CH_2 对称伸缩振动所产生的吸收峰;波数为 $1\ 726\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动;波数为 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 CH_3 非对称变角振动和 CH_2 剪切振动产生;波数为 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于甲基对称变形振动;波数为 $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动产生。负荷对灰分表面官能团的峰值影响较大,负荷增大后,灰分表面官能团的吸收峰强度逐渐变弱。波数在 $3\ 080\sim 3\ 590\text{ cm}^{-1}$ 的羟基吸收峰明显减少,A25 样品中 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰以 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的肩峰形式出现,但 A100 样品中几乎看不到波数为 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。波数为 $1\ 726\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰、波数为 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 处的 CH_3 非对称变角振动和 CH_2 剪切振动吸收峰、波数为 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 处的甲基对称变形振动吸收峰等的峰值随负荷的增大也均有减小。

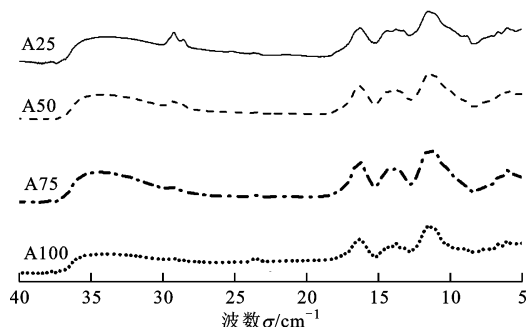
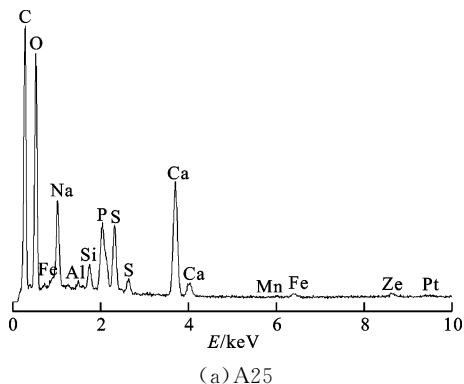
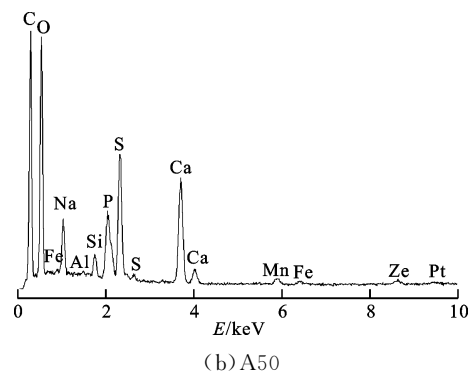


图6 残余灰分傅里叶红外光谱图

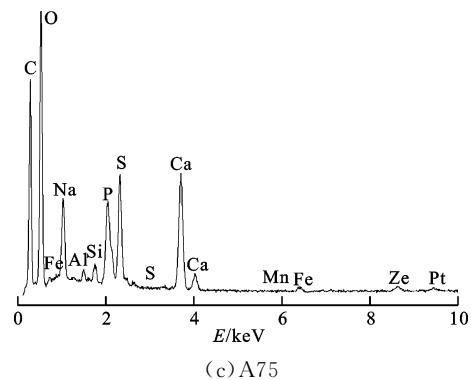
2.2.2 残余灰分元素分析 图7为灰分X射线能谱分析图。由图可见,灰分主要组成元素有C、O、Na、P、S、Ca及少量的Cu、Fe、Al、Si、Mn、Zn等。C



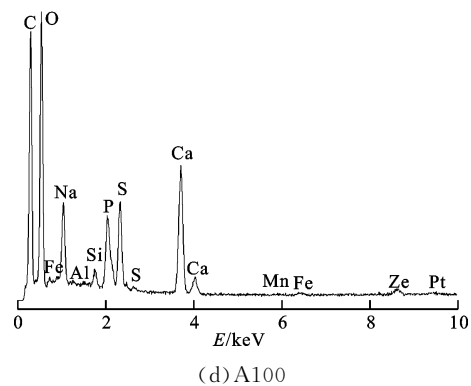
(a) A25



(b) A50



(c) A75



(d) A100

图7 残余灰分X射线能谱图

元素主要来自灰分中的少量有机物,O元素主要存在于含氧官能团及金属氧化物中,S元素主要来自燃油及润滑油。Na、P、Ca、Mn、Zn主要来自润滑油或者润滑油添加剂,Fe元素可能来自于发动机内部磨损产生的金属碎屑,一部分Al、Si可能来自于DPF壁面上脱落的碎屑。Pt主要来自检测前的喷金处理。

图8为灰分样品中各组成元素的质量分数。由图可知,灰分中金属元素总质量分数达 $23.8\%\sim 27.4\%$,P和S含量也较高,质量分数分别在 $6.8\%\sim 8.9\%$ 和 $9.6\%\sim 14.4\%$ 。随着负荷的升高,C含量先下降后升高,O含量则有上升趋势,C、O含量比呈先下降后升高的趋势。A75样品中的C、O含

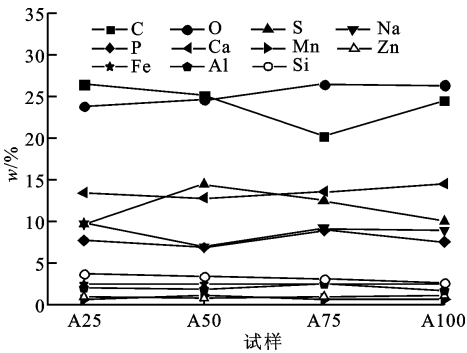


图 8 残余灰分各组成元素的质量分数

量比相对最低,这说明在 75% 负荷下,生成的灰分中金属氧化物及无机盐含量相对较高,而有机物含量较低。

3 结 论

(1)灰分提高了 DPF 的导热热阻,测点峰值温度随灰分含量的增加而升高。随着残余灰分的增多,过滤通道孔隙率减小,DPF 内部沉积的 PM 增多,再生时间变长,再生完成时的碳去除量也越多。

(2)残余灰分主要成分为无机盐及金属氧化物,金属元素总质量分数达 23.8%~27.4%。经傅里叶分析发现,灰分中还含有少量有机物,有机物中含氧官能团及芳香环吸收峰较为明显。

(3)不同负荷下采集的 PM 经 NTP 再生后所得灰分成分基本一致。随着负荷的升高,C、O 含量比呈先下降后升高的趋势。75% 负荷下所得样品中的 C、O 含量比相对最低,说明该样品中金属氧化物及无机盐含量相对较高,而有机物含量较低。

参考文献:

[1] 赵航,王务林.车用柴油机后处理技术[M].北京:中国科学技术出版社,2010:24-27.

[2] LIATI A, EGGENSCHSILER D, GUBLER M, et al. Investigation of diesel ash particulate matter: a scanning electron microscope and transmission electron microscope study[J]. Atmospheric Environment, 2012, 49(3): 391-402.

[3] LIATI A, SPITERI A, VOGEL S N. Microscopic investigation of soot and ash particulate matter derived from biofuel and diesel: implications for the reactivity of soot[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(11): 1-18.

[4] ZHENG X, WU Y, ZHANG S, et al. Joint measurements of black carbon and particle mass for heavy-duty diesel vehicles using a portable emission measurement

system[J]. Atmospheric Environment, 2016, 141: 435-442.

[5] 濮晓宇,蔡忆昔,施蕴曦,等.排气余热辅助低温等离子体再生柴油机颗粒捕集器试验[J].农业工程学报,2017,33(14):70-77.

PU Xiaoyu, CAI Yixi, SHI Yunxi, et al. DPF regeneration using non-thermal plasma technology aided by exhaust waste heat[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(14): 70-77.

[6] PALMA V, CIAMBELLI P, MELONI E, et al. Catalytic DPF microwave assisted active regeneration[J]. Fuel, 2015, 140: 50-61.

[7] FANG J, MENG Z, LI J, et al. The influence of ash on soot deposition and regeneration processes in diesel particulate filter[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 124: 633-640.

[8] 姜新军,郑国世.机油灰分的形成过程分析与研究[J].柴油机,2014,36(1):11-14.

JIANG Xinjun, ZHENG Guoshi. Oil soot analysis & research from diesel engine[J]. Diesel Engine, 2014, 36(1): 11-14.

[9] SAPPOK A, WONG V W. Lubricant-derived ash properties and their effects on diesel particulate filter pressure drop performance[C]// ASME 2009 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference. New York, USA: ASME, 2009: 174-194.

[10] SAPPOK A, WONG V W. Ash effects on diesel particulate filter pressure drop sensitivity to soot and implications for regeneration frequency and DPF control[J]. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 2010, 3(1): 380-396.

[11] CHEN T, WU Z, GONG J, et al. Numerical simulation of diesel particulate filter regeneration considering ash deposit[J]. Flow Turbulence & Combustion, 2016, 97(3): 1-16.

[12] 钟兵,洪伟,苏岩,等.点火时刻对怠速工况缸内直喷汽油机微粒排放特性的影响[J].西安交通大学学报,2015,49(3):32-37.

ZHONG Bing, HONG Wei, SU Yan, et al. Effects of ignition timing on particulate emission in idling for gasoline direct injection engine[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2015, 49(3): 32-37.

[13] GU L, CAI Y, SHI Y, et al. Experimental study on purification of diesel particulate matter by non-thermal plasma technology[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2017(8): 1-17.

(编辑 荆树蓉)