

DOI: 10.7652/xjtuxb201803009

间接低温等离子体对柴油机 颗粒物成分及官能团的影响

顾林波, 蔡忆昔, 施蕴曦, 王静, 濮晓宇, 田晶, 樊润林

(江苏大学汽车与交通工程学院, 212013, 江苏镇江)

摘要: 为探究间接低温等离子体(INTP)对柴油机颗粒物(PM)成分及官能团的影响,以氧气作为介质阻挡放电式低温等离子体发生器的气源,搭建了INTP技术处理柴油机PM的试验台架,利用热重分析仪、傅里叶红外光谱仪和微克天平探究了低温等离子体对柴油机PM成分、官能团和质量的影响。试验结果表明:INTP处理后PM的成分发生了明显变化,挥发性物质的质量分数下降至48%~71%,固体碳的含量上升至29%~52%;PM的特征温度和表观活化能都有所下降,INTP降低了PM的氧化温度,提高了PM的氧化活性;INTP处理后,PM表面的烷基官能团减少,新生成的含氧官能团和芳香环使PM氧化活性增强;经过INTP处理后,柴油机PM去除量为7.91~26.732 mg,去除率为40%~80%。

关键词: 柴油机;低温等离子体;颗粒物成分;氧化活性

中图分类号: TK421.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2018)03-0063-06

Effect of INTP on the Composition and Functional Groups of PM in Diesel Engine

GU Linbo, CAI Yixi, SHI Yunxi, WANG Jing, PU Xiaoyu, TIAN Jing, FAN Runlin

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

Abstract: In order to investigate the effect of indirect non-thermal plasma (INTP) on composition and functional groups of diesel particulate matter (PM), oxygen was used as the gas source of non-thermal plasma reactor with dielectric barrier discharge and a test bench for the treatment of diesel PM by using INTP technology was built up. A thermo-gravimetric analyzer, a Fourier transform infrared spectroscopy and a microgram balance were used to investigate the effects of non-thermal plasma on the composition, functional groups and quality of PM. The results show that the composition of PM changes obviously after the treatment of INTP. The proportion of volatile matter falls to 48%-71%, and solid carbon accounts for an increase to 29%-52%. The characteristic temperatures and apparent activation energy of PM both decrease after INTP, so INTP has the ability to make PM easier to be oxidized at a lower temperature and improve the oxidation activity of PM. After the treatment of INTP, the alkyl functional groups on the PM surface are reduced, and the newly formed oxygen-containing functional groups and aromatic rings enhance the PM oxidation activity. The removal mass and rate of PM is 7.91-26.732 mg

收稿日期: 2017-07-07。 作者简介: 顾林波(1992—),女,硕士生;蔡忆昔(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51676089);江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA470002);江苏省高校优势学科建设资助项目(PDPA)。

网络出版时间: 2018-01-13

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20180113.0917.004.html>

and 40%-80% respectively after INTP treatment.

Keywords: diesel engine; non-thermal plasma; particulate matter composition; oxidation activity

2016年12月,环境保护部联合国家质检总局发布了《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》,对颗粒物(PM)的排放提出了更为严格的要求。相较于“国五”,“国六”阶段对颗粒物PM排放限值加严了33%,机内净化技术已不能满足日益严格的排放法规^[1-3]。低温等离子体(NTP)技术在柴油机后处理领域凭借转化效率高、装置简单、无二次污染等优点成为目前的研究热点^[4-7]。

利用NTP技术处理柴油机PM,根据NTP系统的布置方式分为直接低温等离子体(DNTP)技术和间接低温等离子体(INTP)技术。DNTP技术是将排气直接通入NTP发生器进行反应。INTP技术是指利用特定气体作为气源,经NTP发生器放电后产生活性物质,并将活性物质通入排气管内以处理柴油机的有害排放物。邢世凯等基于电晕放电原理设计了NTP发生器,探究DNTP对柴油机排气颗粒物粒径、数量和分布的影响,发现经DNTP处理后,排气中颗粒物的总数量和总质量分别减少了40%和76.9%,且DNTP降低PM的能力随着NTP强度的增大而增强^[8]。相较于DNTP,INTP受柴油机排气波动影响较小,工作环境更为清洁。Okuba等利用空气作为气源,将NTP发生器产生的O₃、NO₂等活性物质直接通入加装柴油机颗粒捕集器(DPF)的排气管道内,DPF两端的排气背压降低,当温度为250℃时,实现了DPF的再生^[9]。Shi等基于介质阻挡放电原理设计了NTP发生器,探究了柴油机负荷对INTP再生DPF的影响,发现当柴油机负荷为50%时,再生效果最好^[10]。目前,关于利用INTP处理柴油机PM的研究主要集中于DPF的再生过程以及再生系统参数如再生温度、气源流量等的优化,但对NTP活性物质通入排气管后对PM理化性质如成分、官能团和氧化活性等影响的研究较少^[11-12]。

为探究INTP对柴油机PM成分及官能团的影响,本研究以氧气作为介质阻挡放电式NTP发生器的气源,搭建INTP处理柴油机PM的试验台架,并利用TGA/DSC1型热重分析仪、Thermo Nicolet is5傅里叶红外光谱仪和MX5微克天平对PM进行分析研究,以期揭示INTP对柴油机PM成分、氧化活性、官能团和质量的影响。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

INTP系统处理柴油机PM的试验台架系统示意图如图1所示,主要包括发动机台架系统、NTP喷射系统、采样装置和分析仪器。所用发动机为YD480柴油机,排量为1.809 L,最大扭矩为99 N·m,标定功率为29 kW。在排气主管上旁通支路,加装反应腔、稳压桶和流量计。流量计的量程为5~100 L/min,精度为±5%,可精确控制排气支路的流量,稳压桶用于降低柴油机排气波动对试验结果的影响。

NTP喷射系统主要包括气源供给装置、NTP发生器、电源供给装置、冷却装置和臭氧分析仪。气源供给装置由氧气瓶(质量分数为99.99%)和流量计(量程为0~25 L/min)组成。基于介质阻挡放电设计的NTP发生器以外径为48 mm的不锈钢管作为内电极,以长为400 mm的细铁丝网作为外电极,阻挡介质采用内径为52 mm、壁厚为2 mm的石英玻璃管。电源供给装置由CPT-2000K智能电子冲击机(电压为0~25 kV,频率为7~20 kHz)和电容组成。利用TDS3034B型数字示波器监测发生器放电过程中的电压和频率。冷却装置采用风机和循环冷却水降低发生器放电区域表面的温度。采用Mini-HiCon高密度臭氧分析仪监测NTP喷射系统产生的O₃浓度。采样装置主要包括采样器、采样泵和采样滤纸。采样滤纸为Whatman公司的QMA石英纤维滤膜,直径为47 mm,孔径为2.2 μm,能耐900℃高温。分析仪器主要包括瑞士METTLER公司的TGA/DSC1型热重分析仪(TGA)、美国Thermo Nicolet is5傅里叶红外光谱仪(FTIR)和METTLER TOLEDO MX5微克天平。MX5微克天平量程为0~5 100 mg,精度为0.001 mg。

1.2 采样方法

开启柴油机,待柴油机运转稳定后,设置柴油机转速为2 500 r/min、负荷为25%,调节排气支路流量为60 L/min。开启采样系统,设置采样流量为5 L/min、采样时间为25 min。原机采样完成后,开启INTP喷射系统,设定氧气源流量为5 L/min,放电电压为17 kV,放电频率为8 kHz,NTP发生器产生的O₃浓度为59 mg/L。开启采样系统,采样时间为25 min。保持柴油机转速不变,分别在负荷为

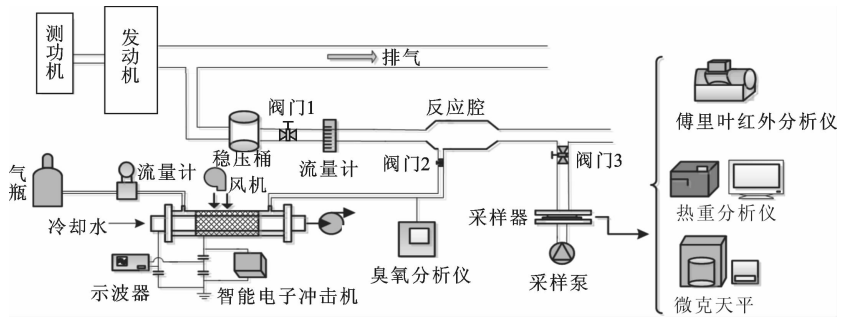


图1 低温等离子体喷射系统处理柴油机颗粒物的试验台架系统示意图

50%、75%和100%的工况下,完成原机和INTP处理后的PM采样。

2 试验结果及分析

2.1 热重分析

PM的热重试验主要通过样品质量随温度变化获得PM组分的差异,同时通过试验结果获得特征温度和表观活化能等参数,探究INTP对柴油机PM理化性质的影响。试验采用空气作为反应气,氮气作为保护气,反应气的流量设置为50 mL/min,升温程序以15℃/min的速率从50℃升至800℃。

PM的质量损失过程主要分2个阶段,对热重曲线进行求导运算可获得质量变化率随温度的变化规律,质量损失速率曲线的2个峰值分别对应2个质量损失阶段。选取4个特征温度 T_s 、 T_{max1} 、 T_{max2} 、 T_e 和表观活化能 E_a 作为PM氧化活性的评价指标,具体内容是:① T_s 为起燃温度,选取PM在氧化反应初期质量损失达到10%的温度作为起燃温度;② T_{max1} 为第1阶段最大氧化速率温度,是质量损失速率曲线第1个峰值所对应的温度,即微商热重曲线第1阶段的最小值点;③ T_{max2} 为第2阶段最大氧化速率温度,是质量损失速率曲线第2个峰值所对应的温度,即微商热重曲线第2阶段的最小值点;④ T_e 为终燃温度,选取PM质量损失达99%的温度作为终燃温度;⑤利用阿伦尼乌斯法(Arrhenius)对热重试验得到的数据进行处理,计算获得PM的表观活化能^[13-14]。

PM热重过程中第1质量损失阶段的温度为100℃~400℃,主要是可溶性有机成分(SOF)和碳氢化合物等挥发性物质的挥发和氧化;第2质量损失阶段的温度为400℃~800℃,主要是样品中固体碳的氧化^[15]。图2、3分别为由不同负荷下NTP通入前后计算热重曲线所获得的挥发性物质和固体碳的质量分数 φ_1 为颗粒物中挥发性物质的质量分数

φ_2 为颗粒物中固体碳的质量分数, L 为发动机负荷比例。由图2、3可知,原机和INTP处理后的PM组分随负荷的变化有相同的趋势,挥发性物质的含量随着负荷的增大而减少,固体碳的含量与之相反。原机PM中挥发性物质占比为65%~82%,固体碳占比18%~36%。经INTP处理后,挥发性物质减小至48%~71%,固体碳组分质量分数上升至29%~52%。当负荷为100%时,INTP处理后的PM组分变化最大,挥发性物质减少了17%。

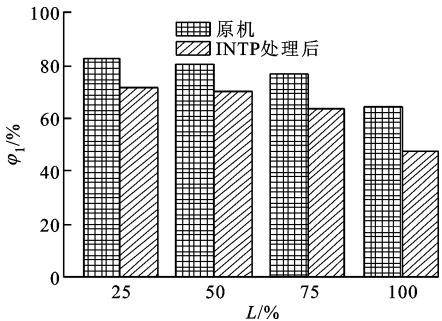


图2 颗粒物中挥发性物质的质量分数

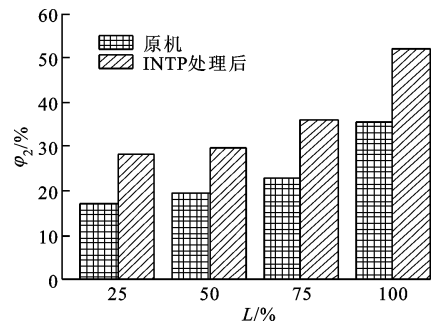


图3 颗粒物中固体碳的质量分数

PM的氧化活性代表着PM被氧化的难易程度,INTP处理后,PM中氧化活性高的物质更易被O₃氧化,颗粒物成分因此发生变化,图4为不同负荷工况下INTP处理前后PM的4个特征温度。由图4可知,PM的起燃温度在120℃~165℃范围内,燃尽温度在560℃~650℃范围内,挥发性物质和固体碳分别在150℃~220℃和500℃~600℃范

围内氧化速度最快。经 INTP 处理后,PM 的特征温度在不同工况下都有所下降,表明 INTP 可提高 PM 的氧化活性,促进 PM 的低温燃烧,图 5 为不同负荷工况下 INTP 处理前后 PM 的表观活化能。PM 热重过程的 2 个阶段所对应的挥发性物质和固体碳的表观活化能有较大差异,挥发性物质的表观活化能较低,数值为 30 kJ/mol~55 kJ/mol,相较于固体碳,挥发性物质氧化活性较高,在较低温度即可被氧化。物质的表观活化能较低时,受外界因素影响较小,挥发性物质的表观活化能随负荷变化较小^[16]。固体碳的表观活化能较高,数值为 80 kJ/mol~190 kJ/mol,随着负荷的不断增大,PM 的内部结构有序度升高,固体碳的表观活化能不断增大,氧化活性降低。经 INTP 处理后,挥发性物质和固体碳的表观活化能都有所减小,此结果与经 INTP 处理后 PM 的特征温度下降一致。

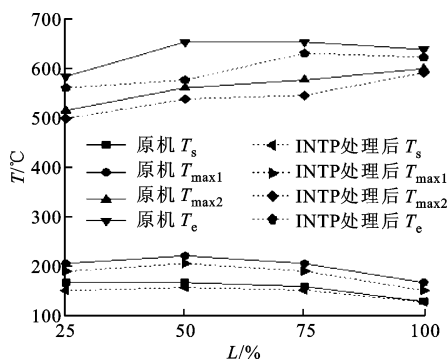


图 4 不同负荷工况下颗粒物的特征温度

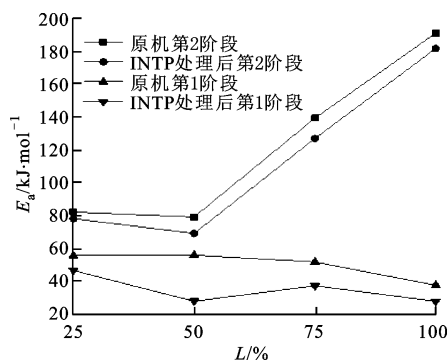


图 5 不同负荷工况下颗粒物的表观活化能

2.2 傅里叶红外光谱分析

为探究 NTP 对 PM 表面官能团的影响,采用美国 Thermo Nicolet is5 傅里叶红外光谱仪对 INTP 处理前后的 PM 官能团进行定性分析。将 PM 与溴化钾晶体在玛瑙研钵中充分混合研磨成粉,在压片机上压片成样。红外光谱的分辨率设置为 0.1 cm^{-1} ,扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} 。

图 6 是原机颗粒物的傅里叶红外光谱图。由图

6 可知:PM 表面官能团主要包括波数 σ 为 2 850~2 980 cm^{-1} 的烷基和波数为 900~1 800 cm^{-1} 的含氧官能团或芳香环,波数 800、460 cm^{-1} 处为滤纸产生的红外吸收峰^[17],波数为 2 930、2 850 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 CH_2 非对称伸缩振动和 CH_2 对称伸缩振动,波数为 1 460、1 130 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 CH_3 非对称变角振动和 C—O 伸缩振动;随着负荷的增大,PM 表面官能团中烷基的峰值不断减小;物质的表面官能团与氧化活性有密切联系,官能团的减少使物质的氧化活性减少,此结果与 PM 表观活化能随负荷增加而增大的结果相一致。INTP 处理后 PM 的傅里叶红外光谱图如图 7 所示。由图 7 可知:经 NTP 处理后,波数为 2 850~2 980 cm^{-1} 的烷基吸收峰减弱,而在波数为 1 725、1 620 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,波数为 1 725 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C=O 伸缩振动,波数为 1 620 cm^{-1} 处的吸收峰归属于芳香环伸缩振动^[18];随着负荷的增大,PM 表面官能团的吸收峰峰值减小,PM 的氧化活性降低;通入 NTP 后,PM 表面的烷基官能团与 O_3 发生反应后减少,而 PM 与 O_3 反应后在

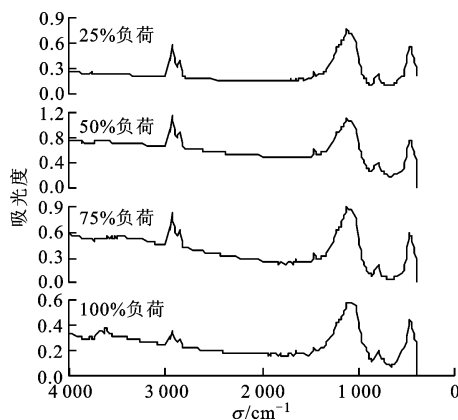


图 6 原机颗粒物的傅里叶红外光谱图

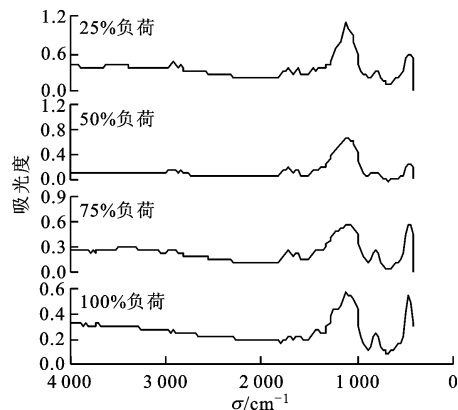


图 7 INTP 处理后颗粒物的傅里叶红外光谱图

表面生成新的 C=O 官能团和芳香环。PM 表面官能团中含氧官能团的含量是影响 PM 氧化活性的重要因素^[19]。结合热重试验可知,INTP 处理后 PM 的氧化活性提高,PM 表面烷基官能团减少,但表面新生成的含氧官能团减小了 PM 的表观活化能,使氧化活性提高。

2.3 INTP 对颗粒物质量的影响

用 MX5 微克天平测量 INTP 处理前后 PM 的质量变化,以探究在不同负荷工况下 INTP 对柴油机 PM 质量变化的影响。图 8 为不同负荷工况下 INTP 处理前后颗粒物的质量与 INTP 作用后颗粒物的去除量, M 为颗粒物的质量, η_q 为颗粒物的去除率。由图 8 可知,原机 PM 质量随着负荷的增大而增加,且当柴油机负荷为 100% 时质量增幅较大。随着负荷的增大,柴油机喷油量增多,空燃比减小,在高温缺氧的条件下未燃碳氢增多,柴油机颗粒的排放量增加。在相同采样时间内,原机采集的 PM 质量不断增大。经 INTP 处理后,PM 质量随负荷的变化趋势与原机相似,都随负荷的增大而增加。相较于原机,INTP 处理后在不同负荷下采集的 PM 质量均减小,PM 被活性气体氧化生成 CO 和 CO₂,PM 的去除量约为 7.91~26.732 mg。随着负荷的增大,PM 去除质量不断增大,表明在小负荷时,颗粒物排放相对较少,INTP 喷射系统产生的活性气体仍有富裕,PM 的去除率随着负荷的增大从 80% 下降为 40%。随着负荷的增大,PM 固体碳含量增大,表面官能团减少,PM 表观活化能升高,氧化活性减小,O₃ 与 PM 反应后 PM 的去除率下降。

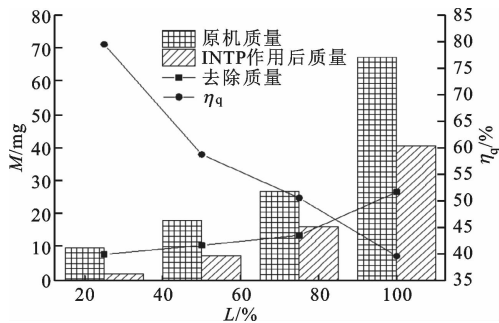


图 8 不同负荷工况下 INTP 处理前、后颗粒物的质量及去除率

3 结 论

(1) 柴油机 PM 经 INTP 处理后成分明显发生变化,PM 中挥发性物质的质量分数从 65%~82% 下降为 48%~71%,固体碳的质量分数从 18%~

36% 上升为 29%~52%。当负荷为 100% 时,INTP 处理后的 PM 组分变化最大。

(2) PM 组分中固体碳的表观活化能大约为 80~190 kJ/mol,挥发性物质的表观活化能较低,大约为 30~55 kJ/mol。挥发性物质、固体碳的表观活化能和 PM 的特征温度经 INTP 处理后都有所下降,INTP 可提高 PM 的氧化活性,降低 PM 的氧化温度。

(3) PM 表面官能团主要包括波数为 2 850~2 980 cm⁻¹ 的烷基和波数为 900~1 800 cm⁻¹ 的含氧官能团或芳香环。INTP 处理后,PM 表面的烷基官能团被氧化去除,PM 表面生成新的含氧官能团和芳香环,使其氧化活性增强。

(4) 经 INTP 作用后,PM 的去除量约为 7.91~26.732 mg,去除率约为 40%~80%。在小负荷时,颗粒物排放相对较少,INTP 喷射系统产生的活性气体仍有富裕。

参考文献:

- [1] WANG Y, RAJ A, CHUNG S H. A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counter flow diffusion flames [J]. Combustion and Flame, 2013, 160(9): 1667-1676
- [2] 黄震,李新令,吕田,等. 燃料特性对柴油机排放颗粒物理化特性影响的研究 [J]. 内燃机学报, 2016, 34(2): 97-104.
HUANG Zhen, LI Xinling, LÜ Tian, et al. Study on post treatment of particulate emissions from diesel engine test [J]. Transactions of CSICE, 2016, 34(2): 97-104.
- [3] 刘志华,葛蕴珊,丁焰,等. 柴油机和 LNG 发动机排放颗粒物粒径分布特性研究 [J]. 内燃机学报, 2009, 27(6): 518-522.
LIU Zhihua, GE Yunshan, DING Yan, et al. The size distribution characteristic of PM emitted from diesel engine and LNG engine [J]. Transactions of CSICE, 2009, 27(6): 518-522.
- [4] VINOGRADOV J, RIVIN B, SHER E. NO_x reduction from compression ignition engines with DC corona discharge: An experimental study [J]. Energy, 2007, 32(3): 174-186.
- [5] 陈思乐,许桂敏,穆海宝,等. 低温等离子体处理柴油机尾气的研究进展 [J]. 高压电器, 2016, 54(4): 22-29.
CHEN Sile, XU Guimin, MU Haibao, et al. Research progress in treatment of diesel engine exhaust by non-

- thermal plasmas [J]. High Voltage Apparatus, 2016, 54(4): 22-29.
- [6] 姚水良, 赵一帆, 张媛, 等. 多层介质阻挡放电处理柴油机尾气颗粒物 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2015, 49(1): 157-161.
- YAO Shuiliang, ZHAO Yifan, ZHANG Yuan, et al. Treatment of particle material from diesel exhaust using multilayer dielectric barrier discharge [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2015, 49(1): 157-161.
- [7] ANAGHIZI S J, TALEBIZADEH P, RAHIMZADEH H, et al. The configuration effects of electrode on the performance of dielectric barrier discharge reactor for NO_x removal [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2015, 43(6): 1944-1953.
- [8] 邢世凯, 马朝臣, 马松. 低温等离子体对柴油机排气微粒数量和质量影响的试验研究 [J]. 内燃机工程, 2013, 34(1): 8-12.
- XING Shikai, MA Chaochen, MA Song. Experimental study of effects of non-thermal plasma on exhaust PM quantity and mass in diesel engine [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2013, 34(1): 8-12.
- [9] OKUBO M, KUROKI T, KAWASAKI S, et al. Continuous regeneration of ceramic particulate filter in stationary diesel engine by nonthermal-plasma-induced ozone injection [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2009, 45(5): 1568-1574.
- [10] SHI Y, CAI Y, WANG J, et al. Influence of PM size distribution and ingredients on DPF regeneration by non-thermal plasma technology [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2016, 37(2): 1-14.
- [11] SHI Y X, CAI Y X, LI X H, et al. Mechanism and method of DPF regeneration by oxygen radical generated by NTP technology [J]. International Journal of Automotive Technology, 2014, 15(6): 871-876.
- [12] 施蕴曦, 蔡忆昔, 李弘扬, 等. 氧气流量控制策略对低温等离子体技术再生柴油机微粒捕集器的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(9): 74-79.
- SHI Yunxi, CAI Yixi, LI Hongyang, et al. Effect of oxygen flow control strategy on diesel particulate filter regeneration by non-thermal plasma technology [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(9): 74-79.
- [13] 何百磊, 宋蕾, 姚强, 等. 钙钛矿型催化剂催化氧化碳黑的活性分析 [J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 54-58.
- HE Bailei, SONG Qiang, YAO Qiang, et al. Activity analysis of catalytic oxidation of carbon black over various perovskite-type catalysts [J]. Proceeding of the CSEE, 2007, 27(2): 54-58.
- [14] 李博. 燃料特性对柴油机颗粒物表面官能团及氧化活性影响研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [15] 梅德清, 赵翔, 王书龙, 等. 柴油机排放颗粒物的热重特性分析 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(16): 50-56.
- MEI Deqing, ZHAO Xiang, WANG Shulong, et al. Thermogravimetric characteristics analysis of particulate matter of emission of divided diesel [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(16): 50-56.
- [16] 孟忠伟, 杨冬, 闫妍, 等. 柴油机尾气颗粒和碳黑颗粒氧化特性的分析比较 [J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(1): 71-76.
- MENG Zhongwei, YANG Dong, YAN Yan, et al. Comparison of oxidation characteristic analysis between diesel soot and carbon black [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2016, 22(1): 71-76.
- [17] 张东明. 柴油机燃烧过程中颗粒物表面官能团变化规律的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [18] 郝斌. 不同燃料对柴油机排气颗粒物的影响研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [19] SONG J, ALAM M, BOEHMAN A L, et al. Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot [J]. Combustion and Flame, 2006, 146(4): 589-604.

(编辑 赵炜 苗凌)