

柴油机低温放电处理的微粒热重特性*

邢世凯^{1,2} 仲 蕾¹ 马朝臣¹

(1. 北京理工大学机械与车辆学院, 北京 100081; 2. 河北师范大学职业技术学院, 石家庄 050024)

【摘要】 以试验为基础,对低温放电处理后柴油机微粒的热重特性进行了研究。利用静电学理论设计了用来捕集柴油机微粒的低温放电反应器,并搭建了对比分析的试验台架。利用热重分析技术对柴油机微粒中可溶性有机物质和固体碳颗粒的含量进行了比较分析,发现低温放电反应可使微粒上可溶性有机成分发生不完全的化学反应。低温放电电压的变化是影响柴油机微粒中各成分含量的关键因素,随着放电电压的升高,低温放电反应器对微粒的捕集效率有所提高,柴油机微粒中可溶性有机成分的含量呈减小趋势。

关键词: 柴油机 微粒 低温放电 热重特性

中图分类号: TK421.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)09-0016-05

Thermo-gravimetric Properties of Diesel Particulate Matter Treated by Non-thermal Electro-discharge

Xing Shikai^{1,2} Zhong Lei¹ Ma Chaochen¹

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. School of Vocational and Technical, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract

The thermo-gravimetric properties of PM treated by non-thermal electro-discharge were studied by the experimental method. A non-thermal electro-discharge reactor was designed to trap PM based on the electrostatic theory, and a test rig for comparison and analysis was built. The content of soluble organic and solid carbon particles in PM was compared and analyzed by thermo gravimetric technology. The test and the analysis result concluded that non-thermal electro-discharge reaction can make soluble organic fraction produce incompleteness chemistry reaction. Voltage change of non-thermal electro-discharge is the key factor to affect the PM composition. Collection efficiency of PM for non-thermal electro-discharge reactor increased and the content of soluble organic fraction in PM decreased along with the voltage increase of non-thermal electro-discharge.

Key words Diesel, Particulate matter, Non-thermal electro-discharge, Thermo-gravimetric properties

引言

尾气排放,特别是微粒排放对环境的污染严重制约了柴油机的发展^[1]。基于低温放电的静电捕集技术,可以有效地将柴油机排气微粒吸附于捕集

表面并形成微粒聚集体^[2-6]。低温放电的活性很强,会对空间微粒和壁面聚集体产生一定的物理和化学作用^[7-11]。热重分析(thermo-gravimetric analysis, 简称 TGA)是在温度程序控制下,测量物质质量与温度之间关系的技术。利用热重分析技术

收稿日期: 2011-10-09 修回日期: 2012-02-21

* 国家自然科学基金资助项目(51006011)和河北省科学技术厅科技支撑基金资助项目(11213913D)

作者简介: 邢世凯, 博士生, 河北师范大学副教授, 主要从事内燃机增压技术与排放控制技术研究, E-mail: hbsdsk@163.com

通讯作者: 马朝臣, 教授, 博士生导师, 主要从事内燃机增压技术及排放颗粒控制技术研究, E-mail: mce1900@bit.edu.cn

可对柴油机排气微粒的相关特性进行研究。因此,有必要了解经过低温放电的空间微粒和作用在壁面的微粒聚集体的热重特性及其影响因素的相关规律。

1 试验装置与方法

1.1 试验台架

图1为柴油机排气微粒采集系统。柴油机的部分尾气经阀门后分成两路:一路先后通过低温放电反应器11和玻璃纤维滤纸13(Whatman GF/A 55 mm);另一路通过温控仪12和加热器9来调节玻璃纤维滤纸8处的温度,使玻璃纤维滤纸8温度分别与另一路的低温放电反应器11温度及玻璃纤维滤纸13温度相同,以保证捕集到的颗粒物性质只与低温放电有关。在两路尾气的后端分别接有浮子式体积流量计6,用于测量和调节两路尾气的体积流量。最后,两路尾气汇流在一起,被真空泵5吸入后排出。

在试验的过程中,低温放电反应器和玻璃纤维滤纸处的温度调节是由温控仪和加热器共同完成的,控制精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 内;低温放电反应器两端的电压由一负高压电源(TXR1020N20-100,电压 $-20\sim 0\text{ kV}$,精度为 0.01 kV)提供,同时低温放电反应器两端并联有一指针式电压表;试验系统中的流量和压力分别由阀门和体积流量计来调节和控制。试验系统的所有数据都被采集存储到控制计算机内。

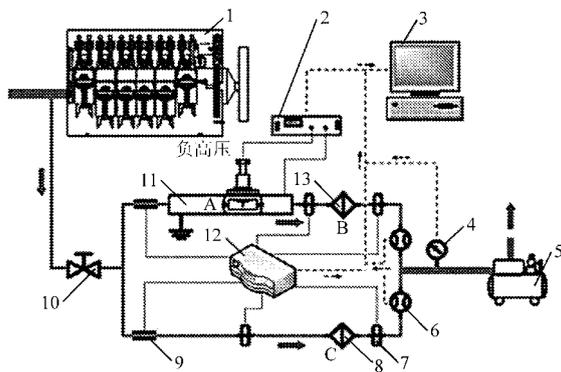


图1 柴油机排气微粒采集系统原理图

Fig.1 Schematic diagram of particle collection system of diesel engine emission

1. 柴油机 2. 高压电源 3. 计算机 4. 压力计 5. 真空泵
6. 流量计 7. 温度传感器 8、13. 玻璃纤维滤纸 9. 加热器
10. 阀门 11. 低温放电反应器 12. 温控仪

1.2 试验方法

试验前对滤纸进行干燥处理,将滤纸放置在蒸发器皿中直至质量变化小于 0.001% ,记录滤纸的初始质量。将柴油机调节至设定工况,待排气的温度和压力稳定后,记录它们的数值。调节高压电源

的电压和电流,并记录电压和电流大小。然后,将已确定质量的滤纸分别放入两平行气路中的滤纸采集微粒装置中,并打开气路阀门,调节两路气流的流量和压力至相同并记录数值。收集 20 min 后,先关闭总阀门,然后关闭真空泵,再关闭高压电源,最后关闭发动机。取出采集微粒的铝板和滤纸,放于干燥器皿中保存,用于微粒热重特性的研究。

改变柴油机工况,同样重复上述操作,得到不同条件下的微粒样品。试验中,微粒样品包括低温放电反应器内铝板捕集的微粒样品A、经过低温放电反应器的滤纸微粒样品B和未经低温放电反应器的滤纸微粒样品C 3种。

1.3 试验用柴油机

对于不同的柴油机,微粒的排放和性质都有一定的差别,这种差别受到很多因素的影响,如运行工况、是否增压、喷油方式和周围环境等。为了使微粒的捕集效果比较明显,试验过程中,发动机采用山东潍柴动力WD61550型欧II系列柴油机。该柴油机为直列泵、六缸、水冷、四冲程增压发动机。

2 试验结果与分析

将滤纸采集的微粒样品称为滤纸微粒,低温放电反应器内铝板捕集的微粒称为微粒聚集体。本试验采用美国TA仪器公司的Q600同步TGA/DSC热分析仪,可同时进行热重分析(TGA)和差示扫描量热测量(DSC)。

2.1 滤纸微粒的热重特性分析

图2和图3为空白滤纸与尾气温度的 150°C 时滤纸微粒样品热重曲线的对比。其中,图2为TG(质量-温度)曲线;图3 DTG(质量变化率-温度)曲线是通过对热重曲线进行一次微分得到的,反映出试样质量变化率和温度的关系。由图可以看出, 150°C 时滤纸微粒样品与空白滤纸的TG(质量-温度)和DTG(质量变化率-温度)曲线形状基本一致,只是温度在横坐标方向上相差 10°C 左右。但是从DTG曲线可以看出二者的区别,在 $430\sim 580^{\circ}\text{C}$ 区间很容易看出滤纸微粒样品中固体碳颗粒的失重现象(如图中黑色圆圈所示),大约占整个样品质量(含滤纸质量)的 1% 左右。在图中并没有发现微粒中可溶性有机成分(soluble organic fraction,简称SOF)的失重过程,这是因为在 150°C 条件下,大多数SOF呈气态,很难被固体碳颗粒吸附。图中可以看出热重曲线在 $200\sim 600^{\circ}\text{C}$ 区间有凸起部分,这是由滤纸引起的,因为Q600型热重差热同步分析仪在测量质量百分比变化比较小的样品时会产生零漂,属于系统误差。同时,图中空白滤纸的热重曲线表

明,空白滤纸的质量可以近似地认为不随温度变化而变化。所用滤纸为 100% 硼硅酸玻璃纤维,在加热时不会与空气发生反应,可以认为热重试验中滤纸成分不发生变化。

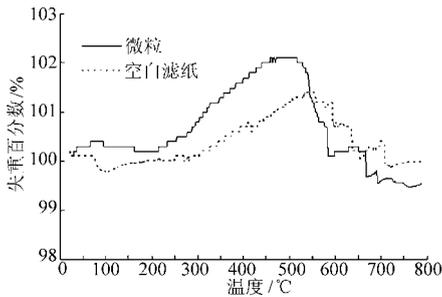


图2 空白滤纸与微粒样品 C 的 TG 曲线
Fig.2 TG curves of empty filter paper and particulate matter sample C

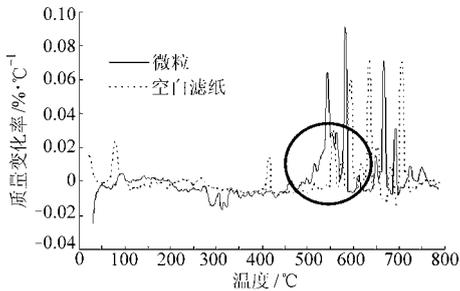


图3 空白滤纸与微粒样品 C 的 DTG 曲线
Fig.3 DTG curves of empty filter paper and particulate matter sample C

图 4~6 为低温放电反应器前后滤纸微粒的热重特性对比(1 320 r/min, 100% 负荷, 温度 40°C, 电压 7.2 kV, 20°C/min)。由图 4 TG(质量-温度)曲线和图 5 DTG(质量变化率-温度)曲线可知,经过低温放电反应器的微粒,在 100~200°C 之间的失重过程变得不太明显,这主要是由于在低温放电作用下尾气中 SOF(主要是液态凝聚的和微粒吸附的 HC)与活性粒子发生氧化反应生成气体,无法被滤纸和固体碳颗粒吸附。在样品 B 中, TG 曲线的凸起是由仪器产生的零漂引起的。另外,样品 B(1.647 mg)中含固体碳颗粒 0.118 6 mg,而未经过低温放电的样品 C(2.453 mg)中含固体碳颗粒 0.309 3 g,由图 6 差式热量扫描(DSC)曲线可以看出,样品 C 的累积放热量是样品 B(图中阴影部分)的 3 倍左右,这与固体碳颗粒的质量比很接近,因此,可以得出固体碳颗粒的质量与放热量呈一定比例关系,其比值为固体碳颗粒的热值。根据投影面积(样品 B 的累积放热量为 2.040 J)算出固体碳颗粒的热值约为 1.72×10^7 J/kg,在热值 $1.047 5 \times 10^7$ J/kg(生成 CO 的热值)和 $3.407 0 \times 10^7$ J/kg(生成 CO₂的热值)之间,这表明固体碳颗粒在热重分析仪中氧化生成 CO 相对较多。

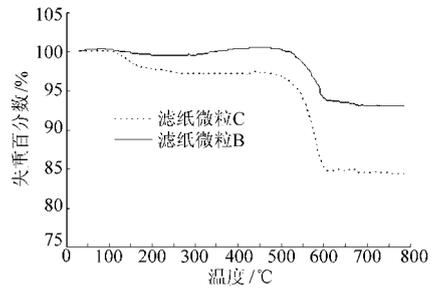


图4 滤纸微粒样品 B、C 的 TG 曲线
Fig.4 TG curves of particulate matter sample B and particulate matter sample C

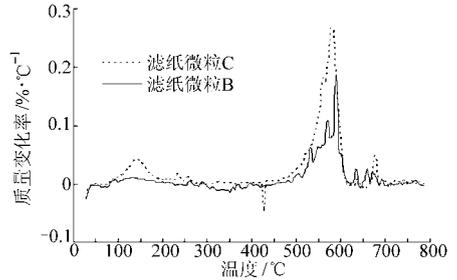


图5 滤纸微粒样品 B、C 的 DTG 曲线
Fig.5 DTG curves of particulate matter sample B and particulate matter sample C

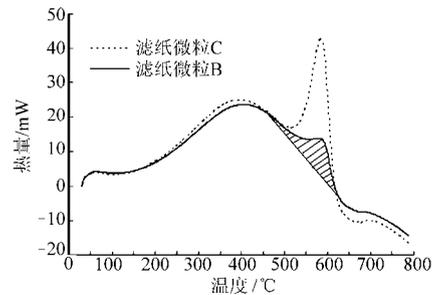


图6 滤纸微粒样品 B、C 的 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of particulate matter sample B and particulate matter sample C

图 7、8 为不同极间电压(7.2 kV 和 4.2 kV)下经过低温放电反应器后滤纸上微粒的热重特性曲线(1 320 r/min, 100% 负荷, 采样温度 40°C),其中,图 7 为 TG(质量-温度)曲线,图 8 为 DTG(质量变化率-温度)曲线。由图可知,在低温放电的作用下,在 DTG 曲线中 SOF 的失重过程仍然不很明显。而且,经过较高电压的反应器后,微粒中 SOF 与固体碳颗粒的比值较小,大概为 1:14。这是因为在形成火花放电之前,电压越高,低温放电产生的 O、OH 等活性粒子越多,与 SOF 反应更加充分,因此,微粒中 SOF 的含量较少。

综上所述,尾气中 SOF 的含量受电压的影响比较大。随着电压的升高,尾气中呈气态的和被氧化的 SOF 增多,能被滤纸和微粒吸附的 HC 则逐渐减少,直至达到击穿电压。另外,其燃烧热值也比较一致,约为 1.72×10^7 J/kg。

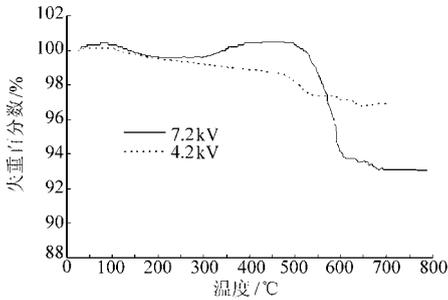


图7 不同极间电压下滤纸微粒的TG曲线

Fig. 7 TG curves of particulate matter under different interelectrode voltages

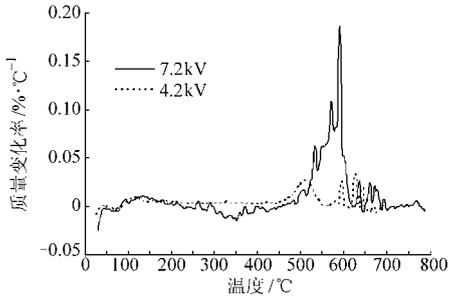


图8 不同极间电压下滤纸微粒的DTG曲线

Fig. 8 DTG curves of particulate matter under different interelectrode voltages

2.2 微粒聚集体的热重特性分析

在低温放电作用下,柴油机微粒不断地聚集在铝板上,形成微粒聚集体。微粒聚集体样品是完全的微粒,不含有滤纸成分,因此热重分析的残余物完全是微粒加热后的产物。

图9为不同极间电压下微粒聚集体的热重特性曲线(1320 r/min, 100% 负荷, 气体温度 150°C)。随着极间电压的升高,固体碳颗粒的含量也随之增加,一方面是由于在较高的极间电压下,微粒荷电容易,有效驱进速度较大,反应器对较宽粒径范围的微粒有较高的捕集效率,因此被捕集的微粒质量较大;另一方面,是因为微粒在电场力的作用下沉积在铝板上,微粒中的大部分HC在低温放电的作用下被氧化,而主要成分固体碳颗粒由于距离放电电极较远,并且此时气体温度也不是很高,只有150°C,不能与

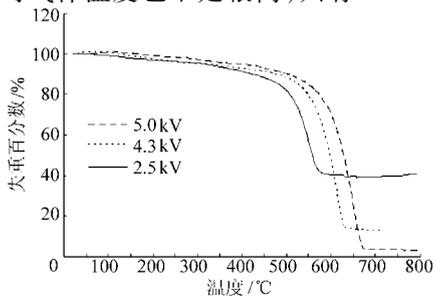


图9 不同极间电压下微粒聚集体的热重特性曲线

Fig. 9 Thermo-gravimetric properties curves of particulate matter aggregate under different interelectrode voltages

活性粒子充分碰撞发生反应。

由图可知,450°C之前各样品SOF的含量几乎相同,这表明经过低温放电处理后,微粒中的SOF在活性粒子(O和O₃等)和温度的共同作用下基本上完全反应。从图中还可以看出,在固体碳颗粒被氧化前(小于400°C左右),微粒的部分物质能够被缓慢氧化。这些物质可能是SOF中一些热重性质较稳、熔沸点较高的HC化合物。

2.3 热重特性对比

图10为全负荷中间转速(1320 r/min)、相同温度工况下,微粒样品A与C的热重特性对比。

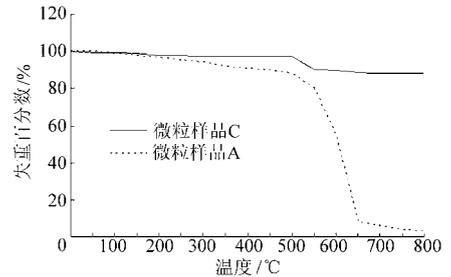


图10 微粒样品A与微粒样品C的热重特性曲线

Fig. 10 Thermo-gravimetric properties curves of particulate matter sample A and particulate matter sample C

由图可知,质量曲线都有两个明显的质量下降温度区间,第1个质量下降温度区间为微粒上可挥发成分随温度升高开始挥发导致质量下降。第2个质量下降温度区间为微粒上的碳烟与周围环境发生化学反应的结果。

由图可知,未经过低温放电反应的样品C,SOF基本在热重起始温度至300°C可以挥发完,300°C至碳烟着火点的温度,质量没有明显变化;而经过低温放电反应的样品A从热重起始温度至碳烟着火点温度,质量曲线一直在下降,说明SOF在碳烟燃烧前一直在挥发。有可能是低温放电反应引起微粒上SOF发生了不完全的化学作用,生成了一些新的有机成分,各种有机成分挥发温度有较大差别,有些有机成分可能需要较高温度才可以挥发,因而热重质量曲线呈现出从加热至碳烟燃烧持续下降的趋势。

3 结论

(1)在低温放电作用下,尾气中的SOF(液态凝聚的和微粒吸附的HC)可与活性粒子发生氧化反应生成气体,且尾气中SOF的含量受低温放电电压的影响比较大。随着电压的升高,尾气中呈气态的和被氧化的SOF增多。

(2)随着放电电压的升高,低温放电反应器对微粒的捕集效率有所提高,直至到达击穿电压。在

低温放电作用下,微粒中大部分 SOF 可被活性粒子氧化,但微粒中 SOF 氧化反应所需能量不均。

全的化学作用,生成一些新的有机成分,且各种有机成分挥发温度差别较大,有些有机成分需要较高温度才可挥发。

(3)低温放电反应可引起微粒上 SOF 发生不完

参 考 文 献

- 1 邱卓丹,张洪涛. 柴油机微粒排放后处理技术的研究现状及发展趋势[J]. 小型内燃机与摩托车,2005,34(1):24~27.
Qiu Zhuodan, Zhang Hongtao. Status and new tendency of diesel exhaust particulate after-treatment technology [J]. Small Internal Combustion Engine, 2005, 34(1):24~27. (in Chinese)
- 2 Yao S, Okumoto M, Yashima T. Diesel particulate matter and NO_x removals using a pulsed corona surface discharge [J]. Environmental and Energy Engineering, 2004, 50(3):715~727.
- 3 Hammer T. Non-thermal plasma application to the abatement of noxious emissions in automotive exhaust gases [J]. Plasma Sources Science and Technology, 2002, 11(3A):196~201.
- 4 姜东峰,范国梁,宋崇林,等. 介质阻挡放电低温放电对柴油机排放物的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2005,11(2):131~136.
Jiang Dongfeng, Fan Guoliang, Song Chonglin, et al. Effect of dielectric barrier discharge on the exhaust emissions from diesel engine [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2005,11(2): 131~136. (in Chinese)
- 5 马朝臣,魏名山,鲍捷,等. 利用高温静电旋风捕集器捕集柴油机排气微粒[J]. 内燃机学报, 2000,18(3): 235~237.
Ma Chaochen, Wei Mingshan, Bao Jie, et al. A high temperature electrostatic centrifugal precipitator for diesel particulate [J]. Transactions of CSICE, 2000, 18(3): 235~237. (in Chinese)
- 6 曾科,尤学明,刘兵,等. 采用低温放电技术降低柴油机有害排放物的研究[J]. 内燃机学报, 2003, 21(1): 45~48.
Zeng Ke, You Xueming, Liu Bing, et al. An experimental investigation on the removal of emissions from diesel engine by non-thermal technology [J]. Transactions of CSICE, 2003, 21(1): 45~48. (in Chinese)
- 7 马朝臣,李明华,魏名山,等. 电旋风壁面沉积特性及捕集效率的实验研究[J]. 北京理工大学学报, 2004,24(9):774~777.
Ma Chaochen, Li Minghua, Wei Mingshan, et al. Experimental study on the deposition characteristics and collection efficiency of electrostatic cyclonic precipitator [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2004, 24(9): 774~777. (in Chinese)
- 8 吴千里,马朝臣,韩静,等. 采用低温放电同步净化柴油机 PM 和 NO_x(一):物理仿真[J]. 车用发动机, 2009(4):53~57.
Wu Qianli, Ma Chaochen, Han Jing, et al. Research on removing PM and NO_x pollutants simultaneously with non-thermal plasma: physical simulation [J]. Vehicle Engine, 2009 (4):53~57. (in Chinese)
- 9 吴千里,马朝臣,韩静,等. 采用低温放电同步净化柴油机 PM 和 NO_x(二):试验研究[J]. 车用发动机, 2009 (4):58~60.
Wu Qianli, Ma Chaochen, Han Jing, et al. Research on removing PM and NO_x pollutants simultaneously with non-thermal plasma: experiment [J]. Vehicle Engine, 2009 (4):58~60. (in Chinese)
- 10 Kayes D, Hochgreb S. Mechanisms of particulate matter formation in spark-ignition engines: effect of engine operating conditions [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(22):3 957~3 967.
- 11 宁智,资新运,王宪成. 脉动排气对柴油机微粒凝并作用的研究[J]. 燃烧科学与技术, 2002,8(6):503~506.
Ning Zhi, Zi Xinyun, Wang Xiancheng. Study on the effect of fluctuant exhaust on the aggregation of diesel exhaust particulate [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2002, 8(6):503~506. (in Chinese)