

柴油机固态 SCR 系统铵盐重结晶试验研究

马军彦¹, 李 君², 曲大为²

(1. 中车长春轨道客车股份有限公司, 长春 130022; 2. 吉林大学 汽车仿真与控制国家重点实验室, 长春 130022)

Experimental Study of Ammonium Salt Recrystallization in Diesel Solid-State SCR System

MA Junyan¹, LI Jun², QU Dawei²

(1. CRRC Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., Changchun 130022, China; 2. State Key Laboratory of Automotive Simulation and Control, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: In order to experimentally study the corresponding temperatures of ammonium salt recrystallization in the injection pipeline of solid-state selective catalytic reduction system (SSCR), a SSCR injection system test device was established. The recrystallization temperatures of ammonium salt were determined by adjusting the pipeline temperature to crystallize the gas in a fixed position and passing laser through the crystallizing part to reach the photoresistor module, and then measuring the change of output voltage of the photoresistor module. Results show that the recrystallization temperature of ammonium carbamate is higher than that of ammonium carbonate, and the recrystallization temperatures of ammonium carbamate and ammonium carbonate are obtained under different injection pressures.

摘要: 试验研究了柴油机固态选择性催化还原系统(SSCR)铵盐——氨基甲酸铵和碳酸铵在系统喷射管路重结晶的对应温度。通过SSCR喷射系统试验装置,调节系统管路温度使气体在固定位置产生结晶,使激光穿过结晶部位到达光敏电阻模块,根据光敏电阻模块输出电压的变化测定铵盐重结晶所对应的温度。结果表明,氨基甲酸铵的重结晶温度高于碳酸铵,同时分别测得了不同喷射压力下氨基甲酸铵和碳酸铵的重结晶温度。

关键词: 内燃机; 固态 SCR; 铵盐; 重结晶

Key words: IC engine; solid-state SCR; ammonium salt; recrystallization

DOI: 10.13949/j.cnki.nrjgc.2017.05.008

中图分类号: TK421⁺.5

文献标识码: A

0 概述

随着世界范围内排放法规持续升级,对柴油机NO_x排放要求愈加严苛,尤其在低排气温度下提高NO_x的脱除效率成为当前研究的热点^[1-3]。尿素选择性催化还原(SCR)受制于尿素水溶液的分解效率,在低排气温度下继续提高NO_x转化效率的能力

有限。固态SCR(SSCR)可以直接产生气态氨,且氨气在发动机排气管路外部产生,不受排气温度的限制亦不对排气温度产生影响,按需喷入氨气参与降低NO_x的还原反应^[4-6]。

目前,SSCR喷射系统氨气来源主要集中在碳酸铵、氨基甲酸铵等铵盐及氯化铈氨等金属络合物^[7-9]。碳酸铵、氨基甲酸铵氨含量较高,分解温度

收稿日期: 2016-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51306070)

Fund Project: National Natural Science Foundation of China (51306070)

作者简介: 马军彦(1983—),男,博士,主要研究方向为内燃机排放控制, E-mail: junyanm@163.com;

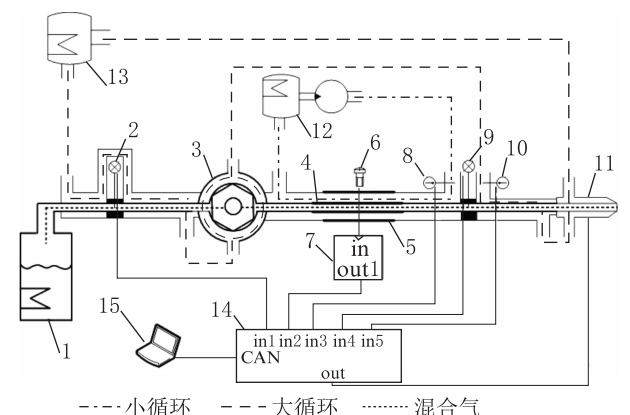
曲大为(联系人),讲师,主要研究方向为柴油机电子控制, E-mail: eewang404@163.com。

较低,是我国产量充足的常用氮肥,价格便宜,工业基础雄厚,作为 SSCR 的氨气来源比较适合我国国情。但是,碳酸铵和氨基甲酸铵受热分解均为可逆反应,产生的气体在一定温度下会重新结晶成固态粉末,如果结晶发生在喷射系统喷嘴、调压阀、系统管路等处,会影响喷射量的控制精度甚至造成喷射系统失灵,必须对喷射系统采用一定的保温措施,故此需测定碳酸铵和氨基甲酸铵在不同喷射压力下对应的重结晶温度。建立了 SSCR 喷射系统,可以在 220 kPa 及以下压力稳定喷射氨气。试验以 30 kPa 为步长,测定了 40~220 kPa 之间碳酸铵和氨基甲酸铵的重结晶温度,并验证了试验结果的合理性,为 SSCR 喷射系统的设计优化提供了数据支持。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。



1. 铵盐加热器 2. 阀前压力传感器 3. 调压阀 4. 气路玻璃管
5. 水路玻璃管 6. 激光光源 7. 光敏电阻模块 8. 小循环温度传感器
9. 阀后压力传感器 10. 大循环温度传感器 11. 喷嘴 12. 小循环水泵、中冷器 13. 大循环水泵 14. 测控系统 15. 控制终端

图 1 试验装置示意图

铵盐加热器中添加碳酸铵或者氨基甲酸铵,阀前压力传感器用来监测调压阀前的气体压力,调压阀带有水路加热腔且与气体隔离,负责将铵盐加热器输出的气体压力降低并稳定至试验压力,输出范围为 0~250 kPa。光敏电阻模块接收光源发出的激光并输出 0~4.5 V 的电压信号,当光强发生改变时,输出电压会相应变化。小循环温度传感器用来监测小循环水路温度;阀后压力传感器用来监测调压阀之后气体压力;大循环温度传感器监测大循环水路温度;喷嘴为尿素 SCR 喷嘴,带水路加热通道,喷嘴接受测控系统的喷射占空比信号。小循环水泵和中冷器负责小循环水的加热和冷却;大循环水泵

负责加热大循环水。小循环水路为结晶测试段,利用循环水对压力传感器保温,以防止结晶产生。

1.2 试验方法

碳酸铵和氨基甲酸铵的热分解为可逆反应,其化学反应方程式如下:



首先开启大循环和小循环水路,维持 95 °C 水温。然后加热铵盐,温度维持 85 °C,使铵盐分解产生气体。再开启电控喷嘴,占空比为 70%,频率 10 Hz。光源发出的激光穿过气路玻璃管和水路玻璃管到达光敏电阻模块,未产生结晶时,光敏电阻模块输出电压基本为定值。调节调压阀,使气体压力降低至目标值并稳定输出。维持大循环水温不变,停止对小循环水的加热并开启小循环中冷器,降温速率约为 1.5 °C/min。当小循环水温度逐渐降低至某一温度时,气体在气路玻璃管 4(图 1)的内壁产生结晶,此时的小循环水温即为此气体压力下对应的结晶温度。小循环温度传感器距离玻璃管段约为 200 mm,可认为其温度与玻璃管壁一致。结晶产生时,穿过玻璃管的光线强度会降低,此时光敏电阻模块输出电压会增大,电压开始急剧升高所对应的时刻即为结晶产生时刻。试验压力分别为:220、190、160、130、100、70、40 kPa。每一工况点试验后,关闭铵盐加热器及调压阀,升高小循环水温至 90 °C 并持续运行直至结晶消失。

2 试验结果与分析

2.1 碳酸铵重结晶试验

图 2 所示为碳酸铵在气路玻璃管 4 内壁的结晶。图 3 为喷射压力 40 kPa 时,光敏电阻模块输出电压随时间的变化过程,压力波动为 ±2 kPa。在玻璃管壁温度连续下降过程中,前 160 s 光敏电阻模块的输出电压基本为定值,约为 0.35 V。在 160~250 s 之间的某一时刻开始,光敏电阻模块的输出电压发生了急剧变化,从 0.35 V 升高到 0.66 V。可以确定在这段时间内,玻璃管内壁有固体结晶产生,遮挡了光线的传播,导致光敏电阻模块接收到的光线强度发生急剧变化,并体现在输出电压的变化上。

结晶的产生发生在 160~200 s 之间,如图 3 箭头标示的位置,光敏电阻模块的输出电压脱离水平基线,急剧升高。当光敏电阻模块的输出电压到达 0.66 V 之后,其值趋于缓和,变化没有之前剧烈,说

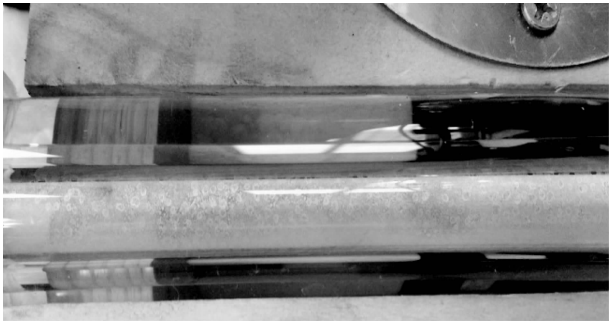


图 2 碳酸铵在玻璃管内壁重结晶

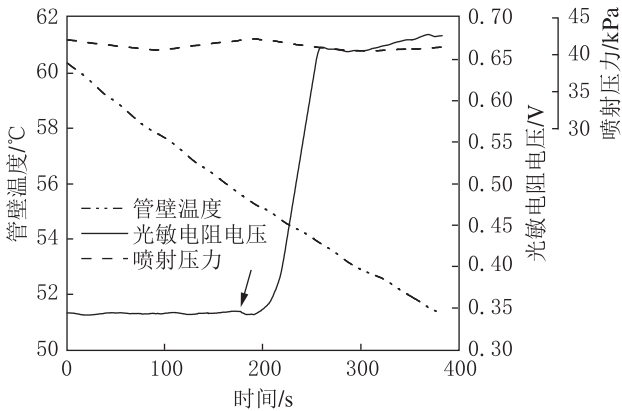


图 3 喷射压力 40 kPa 时碳酸铵的重结晶试验曲线

明结晶已经达到一定程度,对光敏电阻接收到的光线强度影响变小。

对光敏电阻模块的输出电压曲线求微分,得到曲线上两点之间的斜率变化,如图 4 所示。176 s 时微分值发生突变,从 $-0.000\ 11$ 降低到 $-0.001\ 31$ 。从这点开始,光敏电阻模块输出电压曲线及其微分值先有一个微小的降低,然后开始急剧升高,此刻认为是结晶产生的始点,对应的温度即为当时压力下产生结晶的温度。图 4 中对应的压力为 41.6 kPa,温度为 55.6 $^{\circ}\text{C}$ 。

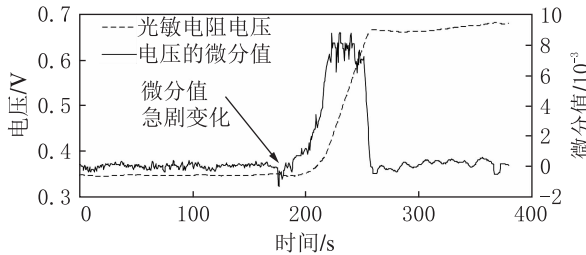


图 4 40 kPa 时光敏电阻模块输出电压及其微分

其余试验工况结晶点的判断方法与上述一致,试验曲线变化规律类似,只给出 100、160、220 kPa 时的试验曲线,如图 5~图 7 所示。表 1 列出碳酸铵在各试验压力下重结晶对应温度。由表 1 可见,随压力的提高,重结晶温度相应升高。

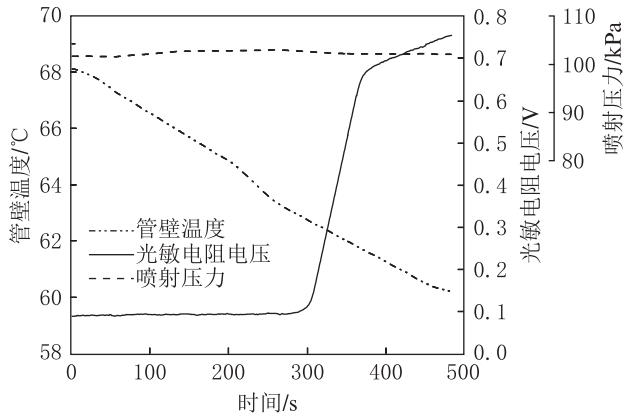


图 5 100 kPa 时碳酸铵的重结晶试验曲线

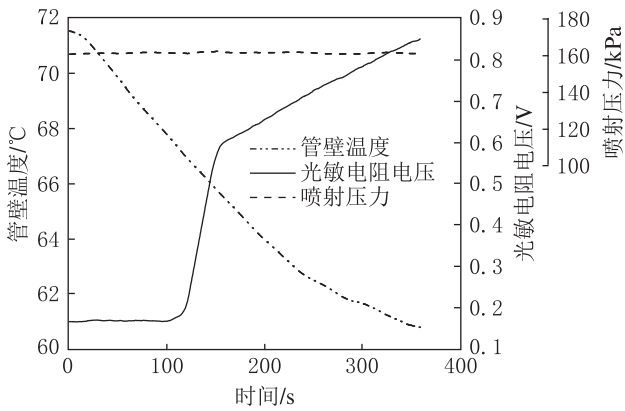


图 6 160 kPa 时碳酸铵的重结晶试验曲线

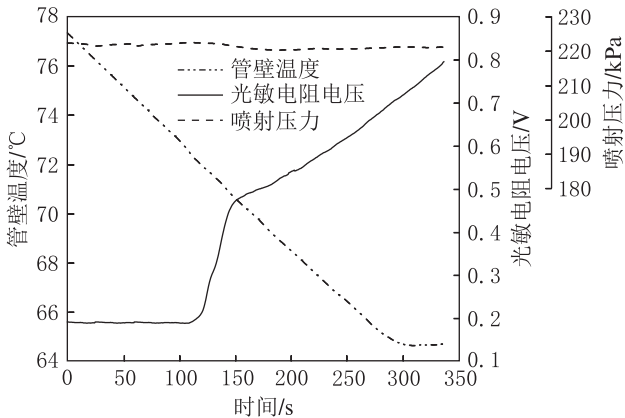


图 7 220 kPa 时碳酸铵的重结晶试验曲线

表 1 碳酸铵各试验压力下的重结晶温度

项目	参数						
压力/kPa	41.8	71.2	102.6	131.4	161.1	192.3	222.0
温度/ $^{\circ}\text{C}$	55.6	59.7	62.8	65.4	67.7	70.6	72.7

2.2 氨基甲酸铵重结晶试验

同碳酸铵重结晶试验方法步骤相同,图 8 所示为氨基甲酸铵在玻璃管内壁的重结晶。图 9~图 12 给出氨基甲酸铵在 40、100、160、220 kPa 压力下的重

结晶试验曲线,其余压力不再一一列出。表 2 列出了氨基甲酸铵在各试验压力下重结晶对应温度。

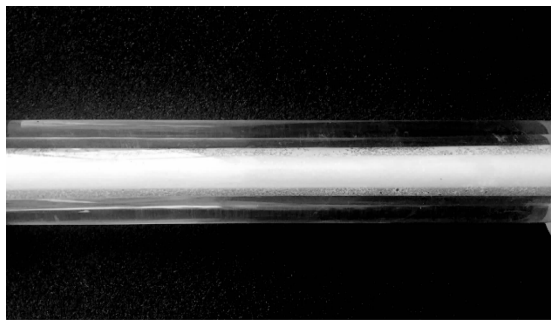


图 8 氨基甲酸铵在玻璃管内壁重结晶

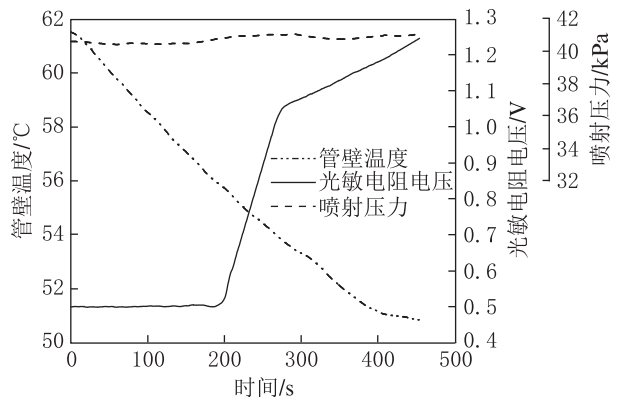


图 9 40 kPa 时氨基甲酸铵的重结晶试验曲线

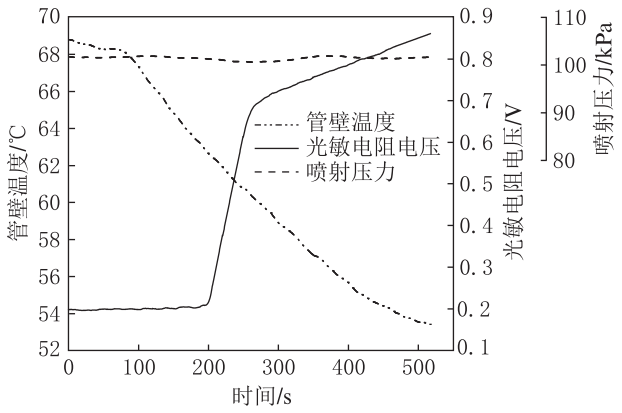


图 10 100 kPa 时氨基甲酸铵的重结晶试验曲线

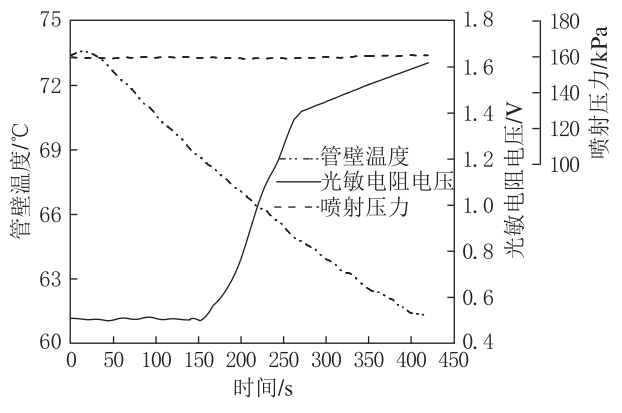


图 11 160 kPa 时氨基甲酸铵的重结晶试验曲线

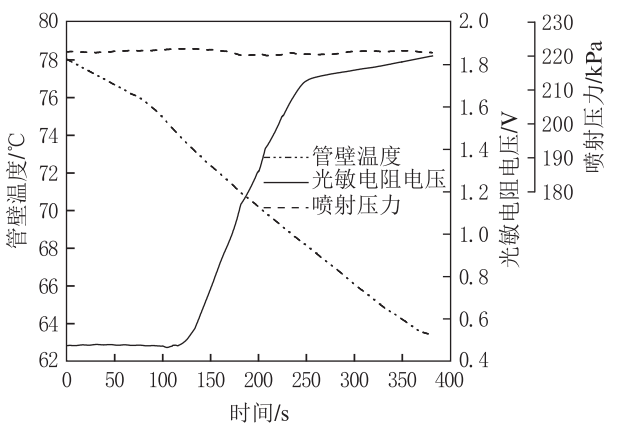


图 12 220 kPa 时氨基甲酸铵的重结晶试验曲线

表 2 氨基甲酸铵各试验压力下的重结晶温度

项目	参数						
压力/kPa	40.8	71.1	101.5	132.3	161.2	190.8	222.6
温度/℃	56.8	60.7	63.4	66.8	68.7	71.2	73.8

2.3 试验结果分析

通过以上试验,得到碳酸铵和氨基甲酸铵作为SSCR喷射系统氨气来源时对应的重结晶温度。试验中玻璃管采用软管连接,为避免水路中气泡对光线的影响,每个试验压力点之后,需要调整试验装置管路以排除空气,因此很难保证光源、水路玻璃管、气路玻璃管、光敏电阻四者的相对位置在每个试验工况都完全一致,造成每个工况点光敏电阻模块的输出电压起始值及电压升高速率不能完全一致,但是不影响对起始结晶温度的判断,所得试验数据是可信的。

图 13 为碳酸铵和氨基甲酸铵热解产生的气体重结晶压力和温度曲线。由图 13 可见,氨基甲酸铵的重结晶温度高于碳酸铵,即氨基甲酸铵需要比碳酸铵更高的温度来维持其热解产物以气态形式存在。

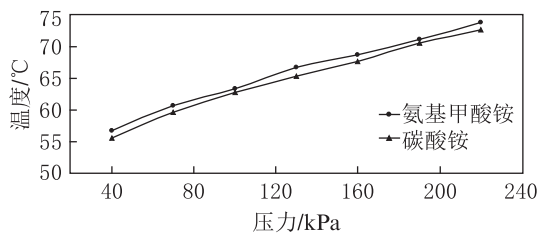


图 13 两种铵盐重结晶压力-温度关系

表 3 列出了 70、100 kPa 喷射压力下,不同喷射参数求得氨基甲酸铵的重结晶温度。

结合表 1、表 2、表 3 可知,喷射参数对重结晶温度没有影响。由碳酸铵和氨基甲酸铵重结晶试验曲线可知,结晶生成后光敏电阻模块的输出电压先急

表 3 氨基甲酸铵不同压力及喷射参数下重结晶温度

喷射占空比/%	重结晶温度/℃			
	喷射压力 70 kPa		喷射压力 100 kPa	
	15 Hz	20 Hz	15 Hz	20 Hz
10	60.5	61.0	63.2	63.5
40	60.3	60.4	63.5	62.9

剧升高,到达一定数值后升高速率趋缓但仍在持续升高,可见随气路玻璃管壁温的持续降低,管路中仍在继续生成结晶。随喷射压力的提高,防止结晶产生的温度应相应提高。

通过以上试验,求得了碳酸铵和氨基甲酸铵在实际 SSCR 喷射系统中,不同喷射压力下对应的重结晶温度,为 SSCR 系统设计提供了数据支持。

3 结论

(1) 氨基甲酸铵热解产生的气体比碳酸铵热解产生的气体需要更高的温度来防止气体在喷射系统中重结晶。气体压力越高,对应的重结晶温度越高。

(2) 喷射压力分别为 220、190、160、130、100、70、40 kPa 时,氨基甲酸铵对应的重结晶温度分别为 73.8、71.2、68.7、66.8、63.4、60.7、56.8℃,碳酸铵对应的重结晶温度分别为 72.7、70.6、67.7、65.4、62.8、59.7、55.6℃。

参考文献:

[1] JOHNSON T V. Vehicular emissions in review [C]//SAE Paper. Detroit, MI, USA, 2014,2014-01-1491.
[2] JOHNSON T V. Review of vehicular emissions trends [C]//

SAE Paper. Detroit, MI, USA, 2015,2015-01-0993.
[3] 唐韬,赵彦光,华伦,等. Cu-Fe 复合沸石型 SCR 催化剂在重型柴油机上的应用研究[J]. 内燃机工程,2015,36(6):79-83.
TANG T, ZHAO Y G, HUA L, et al. Application of Cu-Fe compound zeolite SCR catalyst in a heavy-duty diesel engine[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2015,36(6):79-83.
[4] SATO S, SATO S, HOSOYA M. Improvement of low-temperature performance of the NO_x reduction efficiency on the urea-SCR catalysts [C]//SAE Paper. Detroit, MI, USA, 2013,2013-01-1076.
[5] KIM H, YOON C, LEE J, et al. A study on the solid ammonium SCR system for control of diesel NO_x emissions [C]//SAE Paper. Detroit, MI, USA, 2014,2014-01-1535.
[6] 李加强,葛蕴珊,何超,等. 基于固体 SCR 技术的柴油机 NO_x 排放特性试验研究[J]. 内燃机工程,2015,36(4):8-13.
LI J Q, GE Y S, HE C, et al. Experimental investigation for NO_x emission characteristics of diesel engine based on solid selective catalytic reduction technology[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2015,36(4):8-13.
[7] JOHANNESSEN T, SCHMIDT H, FREY A M, et al. Improved automotive NO_x aftertreatment system: using Fe-containing zeolite catalysts[J]. Catalysis Letters, 2009,128:94-100.
[8] FUIKS G, FISHER C B, RAHMOELLER K, et al. A review of solid materials as alternative ammonia sources for lean NO_x reduction with SCR [C]//SAE Paper. Detroit, MI, USA, 2009,2009-01-0907.
[9] LACIN F, KOTRBA A, GRANVILLE H, et al. Solid SCR: demonstrating an improved approach to NO_x reduction via a solid reductant [C]//SAE Paper. Detroit, MI, USA, 2011, 2011-01-2207.