

经过低温等离子体后柴油机颗粒物氧化 反应机理函数的确定

马朝臣¹, 高建兵¹, 仲 蕾², 邢世凯^{1,3}

(1. 北京理工大学 机械与车辆学院, 北京 100081; 2. 中国北方发动机研究所,
天津 300400; 3. 河北师范大学 职业技术学院, 石家庄 050024)

Oxidation Mechanism Function of Diesel Particulate Matter with Non-Thermal Plasma

MA Chaochen¹, GAO Jianbing¹, ZHONG Lei², XING Shikai^{1,3}

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. North Engine Institute of China, Tianjin 300400, China; 3. School of
Vocational and Technical, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract: Based on the results of thermo-gravimetric analysis (TGA), the oxidation mechanism of diesel particulate matter captured on a non-thermal plasma reactor electrode plate was studied. The analysis method of Malek was used and experimental curves were compared with the standard ones obtained with the commonly used functions of solid reaction mechanism and the empirical formula (EF) function. Results show that there are huge differences between the experimental curves and the standard ones. The fitted reaction rate curves derived with the EF function agree to the experimental ones at the heating rates of 5 K/min, 10 K/min and 20 K/min with the correlations of 0.968 1, 0.992 4 and 0.990 4 respectively. An oxidation mechanism function $f(\alpha) = \alpha^{-0.29} (1-\alpha)^{1.54} [1 - \ln(1-\alpha)]^{3.93}$ was obtained with the heating rate of 10 K/min. The standard curves derived from this oxidation mechanism function $f(\alpha)$ at three heating rates are very close to the experimental ones, indicating that this oxidation mechanism function can represent the diesel particulate matter oxidation mechanism. Linearity keeps between the pre-exponential factor $\ln A$ and the activation energy E , which satisfies the function $\ln A = 0.136E - 7.015$ with the correlation of 0.994.

摘要: 以热重试验结果为基础,研究了被捕集到低温等离子体发生装置极板上的柴油机颗粒物的氧化反应机理函数。采用 Malek 法,将试验结果与常用的固体反应机理函数获得的曲线、经验公式(empirical formula, EF)拟合的曲线进行对比。研究表明:常用的固体机理函数获得的标准曲线、反应速率曲线与试验结果一致性较差;加热速率分别为 5、10、20 K/min 时,通过 EF 经验公式拟合得到的反应速率曲线与试验得到的反应速率曲线基本重合,且相关系数分别为 0.968 1、0.992 4、0.990 4。以加热速率为 10 K/min 得到的幂指数确定的颗粒物氧化反应机理函数为 $f(\alpha) = \alpha^{-0.29} (1-\alpha)^{1.54} [1 - \ln(1-\alpha)]^{3.93}$ 。三种不同的加热速率条件下,由该机理函数获得的标准曲线与试验曲线变化趋势十分相似,可以较为准确地反映柴油机颗粒物的氧化反映机理。在不同加热速率条件下得到的指前因子 $\ln A$ 与活化能 E 保持了很好的线性关系,满足公式 $\ln A = 0.136E - 7.015$,相关系数为 0.994。

关键词: 内燃机;低温等离子体;颗粒物;机理函数

收稿日期: 2016-03-21

基金项目: 河北省科技计划项目(15273703D)

Fund Project: Science and Technology Planning Project of Hebei Province (15273703D)

作者简介: 马朝臣(1959—),男,教授,博导,博士,主要研究方向为内燃机涡轮增压机排放控制, E-mail: machaochen1900@163.com。

Key words: IC engine; non-thermal plasma; particulate matter; oxidation mechanism function

DOI: 10.13949/j.cnki.nrijgc.2017.05.016

中图分类号: TK421+.5

文献标识码: A

0 概述

由于柴油机发动机具有较好的燃油经济性、耐久性,柴油车市场所占比例逐年增加。欧洲柴油车所占比例已达到 53%^[1]。颗粒物是柴油机主要排放物之一,柴油机颗粒物的排放已经带来严重的环境问题和健康问题。90%的柴油机颗粒物粒径小于 1 μm ^[2],细小颗粒物吸入呼吸道容易导致呼吸道疾病^[3]。柴油机颗粒物吸附的多环芳烃具有强烈的致癌致畸性,中国将 7 种多环芳烃列为“中国环境优先检测污染物”,美国环保总署将 16 种多环芳烃作为优先检测污染物^[4]。

低温等离子体作为一种柴油机颗粒物净化技术,对柴油机尾气中的氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)同时具有去除效果^[5-10]。低温等离子体发生装置极板上颗粒物聚集体的增加,将导致集尘再飞散和反电晕的现象^[11-12],使低温等离子体对颗粒物的净化效率降低。为了保证低温等离子体发生装置对柴油机颗粒物保持较高的净化效果,必须解决低温等离子体发生装置的再生问题,最常用的是加热再生的方法。获得较为准确的化学反应动力学参数(活化能、指前因子)和颗粒物的氧化反应机理函数有助于建立低温等离子体发生装置的再生模型。计算化学反应动力学参数常用的方法是热重分析,通过热重分析结果计算柴油机颗粒物的化学反应动力学参数。不同研究者求得的同一样品的动力学参数差别较大,原因之一是反应机理函数的选择与实际的动力学过程有一定的差异^[13]。柴油机颗粒物在氧化过程中,其微观结构、比表面积、石墨化程度发生了变化^[14-15],对反应机理函数的选择有一定的影响。

关于经过低温等离子体处理后柴油机颗粒物的反应机理函数的选择鲜有报道。本文通过热重分析获得不同加热速率条件下柴油机颗粒物样品的质量随温度的变化曲线;通过 Malek 方法,对常用的几种化学反应机理函数进行对比分析,获得最概然机理函数。

1 试验装置与方法

1.1 试验用发动机

不同的发动机,由于其技术指标不同,尾气中颗粒物的含量、成分不同。本文采用 WD61550 型增压柴油机,其技术指标如表 1 所示。为了在较短时间

内采集到足够的柴油机颗粒物样品,本文采用颗粒物排放量较大的满负荷工况,即柴油机采样工况为 1 320 r/min、100% 负荷。

表 1 WD61550 型增压柴油机技术指标

项目	参数
气缸数	6
缸径/mm×行程/mm	126×130
排量/L	9.726
压缩比	17
进气形式	增压中冷
标定功率/kW	206(2 200 r/min)
最大扭矩/(N·m)	1 160(1 300 r/min)
排放标准	欧 II

1.2 低温等离子体发生装置

本文采用电晕放电的原理产生低温等离子体,发生装置结构如图 1 所示。放电针与极板间施加 5 kV 高压直流电,当发动机尾气经过低温等离子体区域时,部分颗粒物在电场力的作用下被捕集到极板上。

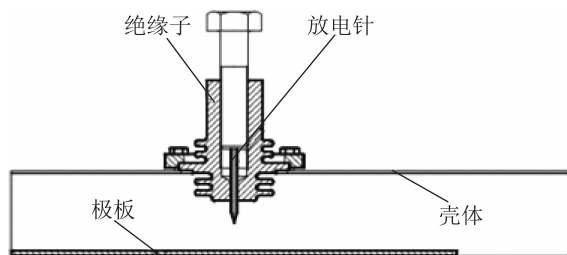


图 1 低温等离子体发生装置结构

1.3 热重分析仪

表 2 为美国 TA 公司的 Q600 同步 TGA/DSC 热分析仪技术参数。颗粒物氧化氛围为氧气,载气量为 100 mL/min,加热速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,从室温加热至 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 Q600 同步 TGA/DSC 热分析仪技术参数

项目	参数
天平灵敏度/ μg	0.1
温度灵敏度/ $^{\circ}\text{C}$	0.001
温度范围	室温~1 500 $^{\circ}\text{C}$
热电偶	铂/铂铑(R 型)
量热准确度/%	2
样品盘	氧化铝
样品容量/mg	200

2 动力学参数求解方法

化学反应动力学三因子包括活化能 E 、指前因子 A 、最概然机理函数 $f(\alpha)$ 。活化能为分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量,指前因子为反应本性决定而与反应温度及系统中物质浓度无关的常数。求解最概然机理函数常用的方法有 Satava 法、Bagchi 法、Malek 法、外推法等,本文采用 Malek 法来确定经过低温等离子体后柴油机颗粒物的氧化反应机理函数。利用 Malek 来确定最概然机理函数不依赖于活化能和指前因子的求解。定义函数 $y(\alpha)$ 如式(1)所示。

$$y(\alpha) = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0.5) \cdot g(0.5)} = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}} \quad (1)$$

式中, $T_{0.5}$ 、 $d\alpha/dt_{0.5}$ 分别为转化率为 0.5 时的温度和

反应速率; T 、 α 为温度和相应的转化率; $g(\alpha)$ 为动力学方程的积分形式。通过动力学机理函数获得的 $y(\alpha)$ - α 曲线为标准曲线,通过试验获得的 $y(\alpha)$ - α 的曲线为试验曲线。常用的动力学函数 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 如表 3 所示。绘制 $y(\alpha)$ - α 标准曲线,将试验曲线与标准曲线进行对比,确定柴油机颗粒物氧化反应的最概然机理函数。

由表 3 中所列的动力学机理函数模型获得的标准曲线、3 种不同加热速率条件下的试验曲线如图 2 所示,加热速率用 β 表示。在 3 种不同加热速率条件下获得试验曲线在整个氧化过程中变化趋势基本一致。除 D3 模型外,其余 6 种动力学模型获得的标准曲线转化率小于 0.5 时与试验曲线比较接近; R2、R3、D2、D4 模型转化率大于 0.5 时也有较好的一致性,但是在转化率为 0.8 时标准曲线与试验曲线有较大差别, F1、AM 模型转化率大于 0.5 时,与试验曲线有较大差距。

表 3 常用的动力学机理函数

反应机理	标识	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
相边界反应(二维收缩)	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2 \cdot [1 - (1-\alpha)^{1/2}]$
相边界反应(三维收缩)	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3 \cdot [1 - (1-\alpha)^{1/3}]$
单核(瞬间成核和一维生长)	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
随机成核和随后生长 (Johnson-Mehl-Avrami 方程)	AM	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$
二维扩散	D2	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
三维扩散(Jander 方程)	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
三维扩散 (Ginstein-Brounshtein 方程)	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

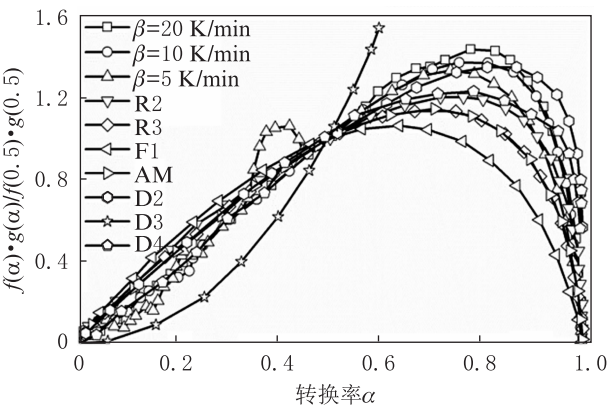


图 2 机理函数标准曲线和试验曲线

将 R2、R3、D2、D4 机理函数 $f(\alpha)$ 代入式(2)中,确定这 4 种模型是否为柴油机颗粒物氧化反应的最概然机理函数。利用最小二乘法进行拟合得出 $d\alpha/dt$ - α 曲线,与试验曲线进行对比。图 3 为加热速率 10 K/min 时,拟合曲线与试验曲线的对比情况。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

如图 3 所示, R2、R3、D2、D4 机理函数模型的拟合曲线重合度较差,只有在转化率为 0.5 左右有较好的一致性,转化率大于 0.7 时拟合曲线与试验曲线完全脱离,且相关系数均小于 0.9。经验公式 EF 模型^[16] $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [1 - \ln(1-\alpha)]^k$ 曲线的拟合效果非常理想,在颗粒物氧化的整个过程中与试验曲线基本重合,相关系数 R^2 达到 0.992 4。当加热速率为 5 K/min、20 K/min 时,该模型拟合结果也较为理想。

将反应机理函数代入式(2),可以求得在该反应机理函数条件下活化能 E 、指前因子 A 。EF 经验公式在 3 种不同加热速率下的拟合结果见表 4。拟合得出的幂指数 m 、 n 、 k 有较好的一致性,相关性分别为 0.970、0.992、0.990。指前因子 A 、活化能 E 均随加热速率的增加而增加。

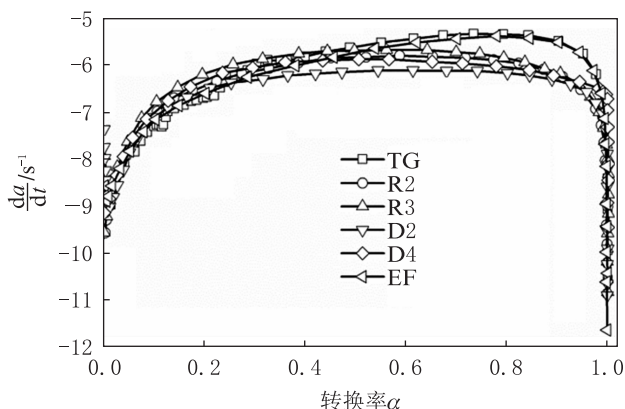


图 3 5 种动力学模型反应速率拟合曲线与试验曲线

表 4 不同加热速率下采用 EF 模型拟合结果

速率/ (K·min ⁻¹)	lnA/s ⁻¹	m	n	k	E/ (kJ·mol ⁻¹)	R ²
5	3.80	-0.30	1.54	3.70	79.13	0.970
10	7.52	-0.29	1.54	3.92	108.26	0.992
20	9.95	-0.24	1.29	2.87	115.99	0.990

由表 4 可以看出,加热速率为 10 K/min 时的拟合效果最佳。将加热速率为 10 K/min 的拟合结果 m 、 n 、 k 带入 EF 经验公式,得到柴油机颗粒物的氧化反应机理函数。利用 Malek 法绘制机理函数标准曲线与试验曲线对比,验证所得机理函数的合理性。图 4 为求得的机理函数在不同加热速率下的标准曲线和试验曲线。加热速率为 5 K/min、10 K/min、20 K/min 时,标准曲线与试验曲线的趋势、形状基本一致,证明通过 EF 经验公式求得的机理函数的合理性,能够较为准确地反映柴油机颗粒物的氧化机理。获得较为准确的柴油机颗粒物的氧化机理函数有助于更为深入地了解颗粒物的氧化过程及氧化特性,为研究低温等离子体发生器的再生奠定基础,以指导发生器再生结构的设计。

由表 4 可以看出,加热速率分别为 5、10、20 K/min 时,求得的指前因子 $\ln A$ 与活化能 E 有很好的一致性。如图 5 所示,通过最小二乘法拟合得出的活化能 E 与指前因子 $\ln A$ 满足公式 $\ln A = 0.136E - 7.015$,相关系数达 0.994,这种现象叫做动力学补偿效应(kinetic compensation effect, KCE)。

动力学补偿效应是在 Arrhenius 方程下求解动力学三因子的必然结果^[17];文献[18]认为可以使用具有不同活化能的物质解释动力学中出现的补偿效应,补偿效应可能与表面非均匀性有关。文献[19]研究表明,当使用一条热重曲线来确定动力学三因子时,活化能 E 、指前因子 A 的值可以通过相互补偿

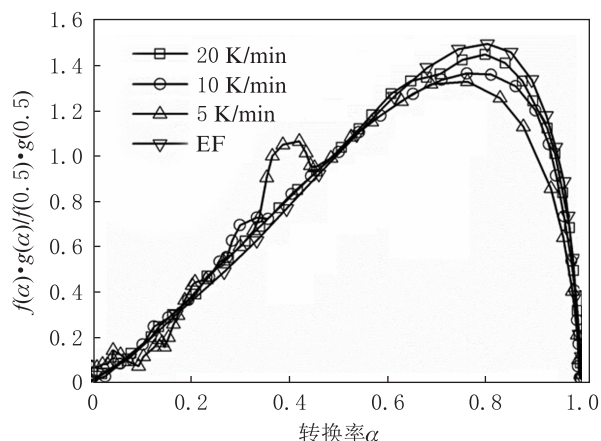


图 4 不同加热速率下 EF 经验模型机理函数的标准曲线和试验曲线

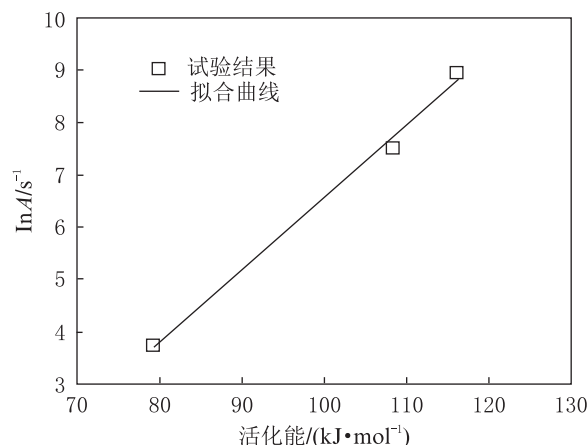


图 5 动力学补偿效应

使得所有的模型函数有良好的线性结果^[19]。

3 结论

(1) 针对常用的固态反应机理函数模型 R2、R3、F1、AM、D2、D3、D4,通过 Malek 法获得标准曲线与试验曲线进行对比,一致性较差,理论模型拟合得到的反应速率曲线的相关系数均小于 0.9。

(2) 加热速率为 5 K/min、10 K/min、20 K/min 时,通过 EF 经验公式拟合得到的反应速率曲线与试验曲线重合度均比较高,不同加热速率拟合得到的曲线的相关系数分别为 0.970、0.992、0.990。基于加热速率为 10 K/min 时获得的幂指数,得到的机理函数为 $f(\alpha) = \alpha^{-0.29} (1-\alpha)^{1.54} [1 - \ln(1-\alpha)]^{3.93}$,以该机理函数获得的标准曲线与试验曲线的变化趋势十分相似,为最概然机理函数,能够较为准确地反映固体炭颗粒的氧化反应机理。

(3) 热重试验加热速率为 5 K/min、10 K/min、20 K/min 得到的指前因子 $\ln A$ 与活化能 E 保持很

好的线性关系,满足公式 $\ln A = 0.136E - 7.015$, 相关系数为 0.994。

参考文献:

- [1] BENSAID S, CAROCA C, RUSSO N, et al. Detailed investigation of non-catalytic DPF regeneration [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011, 89 (2): 401-407.
- [2] 常仕英,吴庆伟,杨冬霞,等.柴油车碳烟的燃烧特性及动力学研究[J].内燃机学报,2009,27(3):255-258.
CHANG S Y, WU Q W, YANG D X, et al. Combustion characteristics and dynamic analysis of diesel soot [J]. Transactions of CSICE, 2009, 27(3): 255-258.
- [3] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Health assessment document for diesel engine exhaust [R/OL]. 2002-07-21. <https://www.mendeley.com/catalog/health-assessment-document-diesel-engine-exhaust-7/>.
- [4] 葛蕴珊,何超,韩秀坤,等.柴油机燃用生物柴油的多环芳香烃排放试验研究[J].内燃机学报,2007,25(2):125-129.
GE Y S, HE C, HAN X K, et al. Experimental study on PAHs emissions of diesel engine fuelled with biodiesel [J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(2): 125-129.
- [5] THOMAS S E, MARTIN A R, RAYBONE D, et al. Non thermal plasma aftertreatment of particulates-theoretical limits and impact on reactor design [C]//SAE Paper. Detroit, Michigan, United States, 2000, 2000-01-1926.
- [6] VINH T, WATANABE S, FURUHATA T, et al. Effects of particulate matter on NO_x removal in dielectric barrier discharges[J]. Journal of the Energy Institute, 2012, 85(3): 163-169.
- [7] MCADAMS R, BEECH P, SHAWCROSS J. Low temperature plasma assisted catalytic reduction of NO_x in simulated marine diesel exhaust[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008, 28(2): 159-171.
- [8] THONGLEK N, DECHTHUMMARONG C, KIATSIRIROAT T. Soot treatment by using high voltage pulse energized electrostatic precipitator[J]. Energy Procedia, 2011, 9: 292-298.
- [9] RAJANIKANTH B, SINHA D, EMMANUEL P. Discharge plasma assisted adsorbents for exhaust treatment; a comparative analysis on enhancing NO_x removal[J]. Plasma Science and Technology, 2008, 10(3): 307.
- [10] MOK Y S, HUH Y J. Simultaneous removal of nitrogen oxides and particulate matters from diesel engine exhaust using dielectric barrier discharge and catalysis hybrid system[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25 (6): 625-639.
- [11] LEE J B, HWANG J H, BAE G N. Soot particle re-entrainment in a corona discharge reactor [J]. JSME International Journal Series B, 2000, 43(4): 602-607.
- [12] YAMAMOTO T, MIMURA T, OTSUKA N, et al. Diesel PM collection for marine and automobile emissions using EHD electrostatic precipitators[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2010, 46(4): 1606-1612.
- [13] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.
- [14] COLLURA S, CHAOUI N, AZAMBRE B, et al. Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot[J]. Carbon, 2005, 43(3): 605-613.
- [15] MENG Z, YANG D, YAN Y. Study of carbon black oxidation behavior under different heating rates[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 118(1): 551-559.
- [16] BHATIA S K, PERLMUTTER D D. A random pore model for fluid-solid reactions: I. isothermal, kinetic control[J]. AIChE Journal, 1980, 26(3): 379-386.
- [17] 邹文樵.化学动力学中的补偿效应[J].大学化学,1997,12(2): 47-49.
ZOU W Q. The compensation effects of chemical kinetics[J]. College Chemistry, 1997, 12(2): 47-49.
- [18] 余润国,陈彦,林诚,等.高变质无烟煤催化气化动力学及补偿效应[J].燃烧科学与技术,2012,18: 85-89.
YU R G, CHEN Y, LIN C, et al. Catalytic gasification kinetics and compensation effect of high metamorphosed anthracite[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012, 18: 85-89.
- [19] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids [J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1998, 17 (3): 407-433.