

NTP 技术降低柴油机 PM 排放及低温再生 DPF 的研究

施蕴曦, 蔡忆昔, 王 静, 李小华, 樊润林, 陈 祎
(江苏大学 汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

Diesel Particulate Matter Reduction and DPF Regeneration at Low Temperature Based on Non-Thermal Plasma Technology

SHI Yunxi, CAI Yixi, WANG Jing, LI Xiaohua, FAN Runlin, CHEN Yi

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

Abstract: In view of the defect of traditional regeneration method for diesel particulate filter (DPF), the DPF regeneration at low temperature using non-thermal plasma (NTP) technology was explored based on the NTP discharge theory. The chemical reaction mechanism of DPF generation with NTP technology was discussed from the point of view of chemical reaction kinetics, and the effect of NTP on the particle size distribution, micro-morphology, carbon structure and surface functional group of particulate matter (PM) were researched with modern testing and analysis technologies. Then an experimental system for DPF regeneration with NTP technology was established, and the regeneration of DPF which had captured PM was experimentally carried out. The oxidation decomposition and regeneration characteristics of DPF at different initial temperatures were studied, and the safety of DPF regeneration with NTP technology was investigated by monitoring the volume fractions of CO and CO₂, the internal temperature of DPF, and the change of DPF back pressure. The research results indicate that the NTP technology can effectively decompose PM from diesel engine exhaust gas, and significantly reduce the regeneration temperature of DPF without catalyst. This provides a new research approach for DPF regeneration.

摘要: 针对柴油机颗粒捕集器 (diesel particulate filter, DPF) 传统再生方法的缺陷, 根据低温等离子体 (non-thermal plasma, NTP) 放电理论, 探索了 NTP 低温再生 DPF 技术。从化学反应动力学角度探讨了基于 NTP 技术的 DPF 再生反应机理, 并利用现代测试分析技术研究了 NTP 对颗粒物 (particulate matter, PM) 质量粒径分布、微观形貌、碳结构及表面官能团演变的作用规律。建立 NTP 技术再生 DPF 的试验系统, 对已捕集 PM 的 DPF 进行再生试验研究。通过监测 PM 的氧化分解产物 CO、CO₂ 的体积分数和 DPF 的内部温度, 结合 DPF 的背压变化, 研究不同再生初始温度下的 PM 氧化分解特性和 DPF 再生特性, 并考察 NTP 技术对 DPF 再生的安全性。研究结果表明, NTP 技术可有效分解柴油机排气中的 PM, 显著降低 DPF 的再生温度, 且无需催化剂。这为 DPF 再生提供了新的研究途径。

关键词: 柴油机; 颗粒物; 低温等离子体; 颗粒捕集器; 再生

Key words: diesel engine; particulate matter; non-thermal plasma; diesel particular filter; regeneration

收稿日期: 2018-08-16

修回日期: 2018-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51676089); 江苏省高校自然科学研究重大项目 (16KJA470002)

Fund Project: National Natural Science Foundation of China (51676089); Major Projects of Natural Science Research for Colleges and Universities in Jiangsu Province (16KJA470002)

作者简介: 施蕴曦 (1988—), 女, 讲师, 主要研究方向为内燃机排放污染物生成及控制, E-mail: shiyunxi880527@126.com;

蔡忆昔 (通信作者), E-mail: qc001@ujs.edu.cn。

DOI: 10.13949/j.cnki.nrijgc.2018.06.009

中图分类号: TK421⁺.5

文献标识码: A

0 概述

柴油机颗粒物(particulate matter, PM)排放水平远高于汽油机,约为汽油机的 30~100 倍,PM 排放对环境 and 人体健康造成了极大的威胁。采用柴油机颗粒捕集器(diesel particulate filter, DPF)是国际公认降低 PM 排放最为有效的手段,其捕集效率可达 90% 以上。2017 年 1 月 1 日开始,中国全国范围内全面执行国 V 标准,柴油新车都需加装 DPF。但 PM 在 DPF 过滤通道内部不断沉积,会造成堵塞,导致排气背压升高、油耗增加、柴油机性能下降等后果,影响发动机的正常工作,需要适时清除 DPF 中沉积的 PM,因此 DPF 再生是该技术应用推广的关键^[1-4]。

国内外主要的 DPF 再生技术有热再生、催化再生、连续再生等。热再生的温度通常要求达到 600 °C 以上,DPF 再生过程中易产生过高的热冲击,故存在能耗大、成本高、载体结构易产生热损坏等现象。催化再生通过在 DPF 上涂覆催化剂涂层或在燃油中掺杂催化剂,可将 DPF 的再生温度降低到 200 °C~400 °C,但需反复涂覆、添加催化剂,操作繁杂,且存在 DPF 再生不完全等问题。连续再生受柴油机氧化催化器(DOC)本身特性的影响,需考虑喷油器的燃油喷雾特性、喷油压力、喷油时刻、喷油量等多项因素的影响,对控制策略提出了很高的要求。可见,传统的再生方法由于自身存在的缺点,使用均受到限制。因此,研发适合中国国情的高效 DPF 再生技术是中国未来柴油机排放控制领域面临的一个重要的机遇和挑战。

低温等离子体(non-thermal plasma, NTP)技术是一种新型的有害污染物控制技术,将其应用于 DPF 再生是近年来 DPF 再生领域的研究热点之一。文献[5-6]将稀释后的柴油机尾气通入介质阻挡放电型 NTP 发生器中,利用高压放电产生 NTP,在不同的放电电压下对 PM 进行分解试验。研究发现,PM 的质量去除效率最高为 43.9%,PM 的数量去除效率可达到 70% 以上;提高 NTP 发生器的放电功率可产生高浓度的 O₃,但高电压不利于超细颗粒的去除。文献[7-9]利用空气和 NO 模拟柴油机尾气,经由 NTP 发生器后通入到 DPF 中,分别进行了 DPF 的在线再生和离线再生试验。研究表明,通入 NTP 后,CO 和 CO₂ 的浓度上升,61% 的 NO₂ 转换成 NO;

温度低于 300 °C 可实现对 DPF 的再生,PM 的去除速率为 470 g/(m³·h)。文献[10-11]开展了平行板式 NTP 发生器分解柴油机 PM 的试验,利用 X 射线光电子谱诊断技术探测 PM 的氧化分解过程,研究发现 NO₂ 及 O₃ 对 PM 均有较强的氧化效果,并初步分析了其化学反应机理。文献[12]进行了不同类型的 NTP 发生器对 PM 的去除试验。研究表明,PM 经氧化分解后,主要产物为 CO 和 CO₂,并指出 O₃ 和 NO₂ 是氧化 PM 的主要物质。文献[13]利用 NTP 发生装置净化柴油机排气中的 PM,通过色谱质谱联用仪分析 NTP 对颗粒相多环芳烃(PAHs)的净化效果。研究表明,颗粒相小分子量 PAHs 除菲、蒽外的含量显著增加,大分子量 PAHs 除苯并芘外含量降低 80% 以上;NTP 对柴油机尾气中颗粒相多环芳烃含量及毒性当量的净化率分别达 58.4% 和 82.8%。文献[14-15]开展了集成式 NTP 催化反应技术去除柴油机 PM 的试验,发现 NTP 可以降低 PM 的起燃温度,具有强氧化性的 O、O₃ 对 PM 中的 SOF 和碳烟(soot)成分具有分解作用。

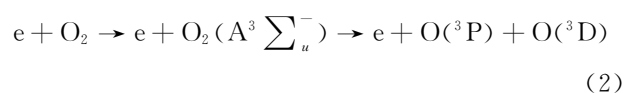
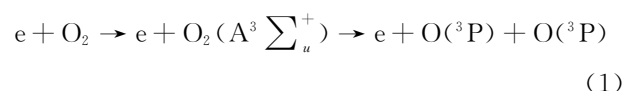
本课题组长期从事 NTP 技术的基础研究工作,并将其应用于发动机排放物控制,尤其是在降低柴油机 PM 排放和 DPF 的低温再生研究领域,取得了较为显著的研究成果。前期研究表明:NTP 技术可有效分解柴油机排气中的 PM,显著降低 DPF 的再生温度,且无需催化剂,为 DPF 再生提供了新的研究途径。

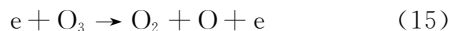
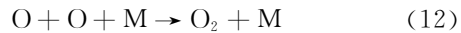
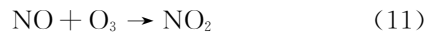
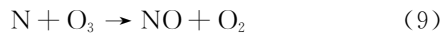
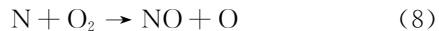
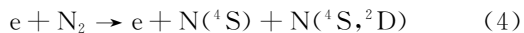
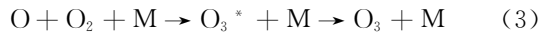
1 NTP 再生 DPF 的化学反应机理

NTP 再生 DPF 的基本原理是:气源经 NTP 发生器高压放电产生活性气体,通入 DPF 中,实现对 PM 的氧化分解。以空气为气源,从活性物质的产生和 PM 分解两个阶段介绍 NTP 技术再生 DPF 的化学反应机理。

1.1 活性物质的产生

空气经 NTP 发生器放电击穿后产生大量的活性物质(O、O₃、NO₂等),其化学反应过程如式(1)~式(15)所示^[16-18]。

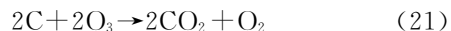
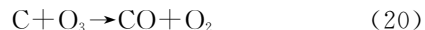
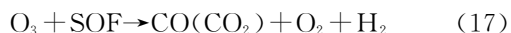
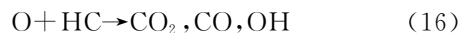




放电过程中, O_3 的产生经历两个过程。第一步形成新生态氧原子, 如式(1)、式(2)、式(5)和式(6)所示, 其中式(1)、式(2)为电子撞击分子的反应, 式(5)、式(6)为亚稳态 N_2 分子撞击 O_2 分子生成 O 原子的反应。第二步合成 O_3 , 如式(3)所示, 第一步产生的 O 原子自由基参与三体反应产生 O_3 , M 代表参与反应的第三种物质^[19]。 NO_2 主要通过反应式(10)、式(11)生成, 所需的 NO 和 N_2O 由反应式(6)~式(9)提供。当 O 原子浓度过高时, 发生式(12)~式(14)的反应, 对 O_3 的生成起抑制作用。研究表明, 高能电子促进 O_3 的生成, 低能电子则参与 O_3 的分解反应^[20]。最终产生的 O_3 是 NTP 发生器放电过程中 O_3 合成与分解反应共同作用的结果。

1.2 NTP 分解 PM 的机理

柴油机排气 PM 主要由未燃的碳烟、表面吸附的有机可溶性物质(SOF)和无机盐三部分组成。利用 NTP 中的活性物质可分解 PM 中的碳烟及 SOF 组分, 可确定的化学反应动力学模型如式(16)~式(23)所示:



NTP 发生器产生的活性物质首先与 PM 表面的 SOF(主要为 HC)碰撞, 产生气态的 CO 、 CO_2 及 H_2O , 如式(16)、式(17)所示, 从而使附着在碳烟表面的 SOF 剥离; 当活性物质与 PM 中心的碳烟接触

时, 发生氧化反应, 生成 CO 和 CO_2 , 如式(18)~式(23)所示, 从而实现 PM 的分解^[21]。研究表明, O_3 和 NO_2 具有强氧化性, 对 PM 的分解起主要作用。

2 NTP 对 PM 质量粒径分布及形貌的影响

PM 对环境和人体的危害不仅与其总量有关, 还与其数量浓度、质量浓度、粒径、表面形貌有关。最新排放法规要求在控制 PM 排放质量的基础上, 也对其排放数量和粒径进行限定。因此, 课题组开展了 NTP 系统对柴油机 PM 质量粒径分布影响的基础研究, 为 NTP 系统的应用提供了理论和试验指导。

利用图 1 所示的试验系统, 对一台柴油机 4 种负荷(25%、50%、75%、100%)工况下的 PM 质量粒径分布规律进行探寻^[22-23]。所用 NTP 发生器为同轴圆柱结构: 内电极采用外径为 32 mm 的无缝不锈钢管; 阻挡介质采用内径为 36 mm、壁厚为 2 mm 的石英管; 外电极采用轴向长度为 100 mm 的不锈钢网, 紧贴于石英管外壁; 放电气隙为 2 mm。低温等离子电源采用 CTP-2000K 智能电子冲击机, 工作电压为 0~25 kV, 频率为 7 kHz~20 kHz 连续可调。电路中分压电容 $C_1 = 47 \text{ pf}$, $C_2 = 47 \text{ nf}$, 传输电荷测量电容 $C_m = 0.47 \text{ } \mu\text{f}$ 。TDS3034B 示波器的采样频率为 50 MHz, 输出波形平均次数设定为 250 次, 利用 TekP6139A 高压探头测取放电电压和放电频率。NTP 发生器工作频率维持在 9.4 kHz, 放电功率为 120 W。在发生器前后分别设有采样点 1、2, 利用微孔均匀沉积多级碰撞采样器 MOUDI-100 对 NTP 作用前后 PM 进行采样。采样流量为 5 L/min, 采样时间为 30 min。

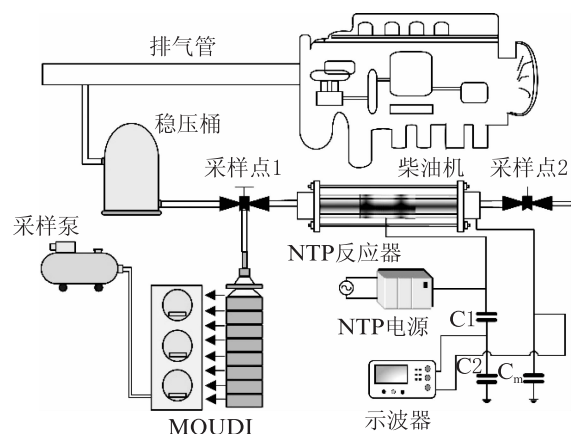


图1 NTP 对 PM 影响研究试验系统

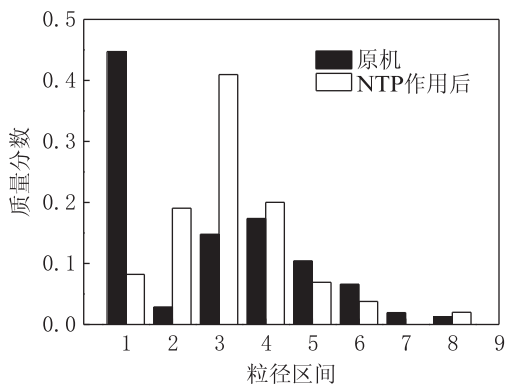
图 2 为原机与 NTP 作用后 PM 质量粒径分布。MOUDI 采样获取的 PM 分为 8 个粒径区间, 编号按

粒径递增顺序分别为 1~8。1 号粒径区间 $0 \sim 0.18 \mu\text{m}$, 2 号粒径区间 $0.18 \sim 0.32 \mu\text{m}$, 3 号粒径区间 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$, 4 号粒径区间 $0.56 \sim 1.00 \mu\text{m}$, 5 号粒径区间 $1.00 \sim 1.80 \mu\text{m}$, 6 号粒径区间 $1.80 \sim 3.20 \mu\text{m}$, 7 号粒径区间 $3.20 \sim 5.60 \mu\text{m}$, 8 号粒径区间 $5.60 \sim 10.00 \mu\text{m}$ 。试验结果表明: 中小负荷工况时, 柴油机 PM 在 $0 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内, 质量粒径呈双峰分布, 峰值分别在 $0 \sim 0.18 \mu\text{m}$ 和 $0.32 \mu\text{m} \sim 0.56 \mu\text{m}$ 范围内; 全负荷时, 呈单峰分布, 峰值出现在 $0.32 \mu\text{m} \sim 0.56 \mu\text{m}$ 范围内。随着负荷的增加, 粒径较小的 PM 质量分数逐渐降低, 即粒径较大的颗粒在样品中的质量比例增加。NTP 作用后, 25%、50%、75% 负荷 3 种工况时, $0 \sim 0.18 \mu\text{m}$ 的 PM 质量分数大幅下降; NTP 作用后, 4 种工况下以 $0.32 \mu\text{m} \sim 0.56 \mu\text{m}$ 区间为中心的相邻区间内 PM 的质量分数升高, 呈现出明显的“聚拢”效应。4 种工况下, 柴油机排气烟度的平均降幅达 65.85%。

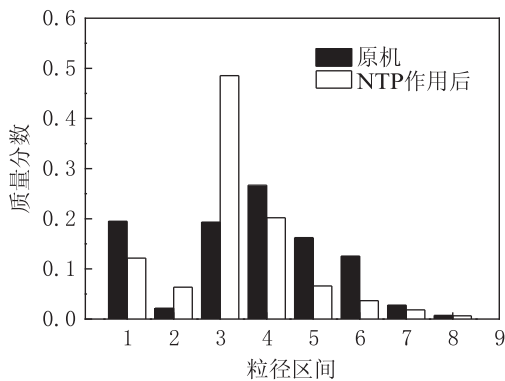
采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对 NTP 作用前后 PM 微观形貌进行观测。图 3 和图 4 分别为原机和 NTP 作用后 PM 样品的 SEM 图。SEM 观察结果表明, 随着负荷的增加, PM 中 SOF 含量不断降低, 形貌上从团簇积聚状逐渐变为层片堆叠状, 最后演变为多孔疏松的海绵状。NTP 作用后, PM 形貌呈现的规律与处理前相似, 但在大负荷工况时不再呈海绵状, 而呈树杈状。与原机相同工况下的海绵状 PM 相比, 孔隙率变小。TEM 观察结果表明, 随着负荷的增加, 初级颗粒由堆叠厚度大、分形单一的块状形态逐渐向堆叠厚度小、分形复杂的线条式积聚体形态过渡。NTP 处理后, PM 样品初级粒子的粒径、堆叠厚度和组织形态随负荷增加的变化并不明显, 与原机 100% 负荷工况时获取的 PM 样品图像相似, 表明 NTP 可有效地将 PM 中大分子量的 SOF 成分分解。

3 NTP 对 PM 碳结构及表面官能团的影响

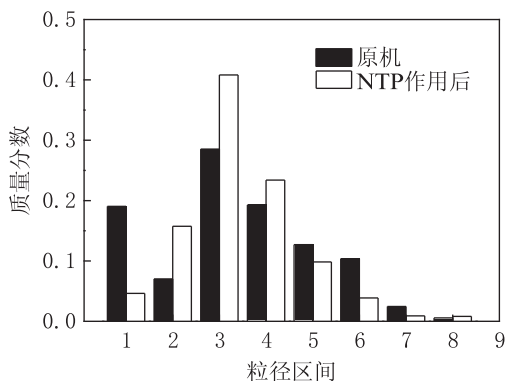
拉曼(Raman)光谱是研究高度无序物质结构的一种有效手段, 石墨晶体晶格振动产生的拉曼信号对结构的无序度非常敏感。文献[24]首先应用 Raman 光谱研究证实了柴油机 PM 中类石墨结构的存在, 随后国外相关学者对颗粒物 Raman 光谱信号相关参数与 PM 碳结构的关系进行了进一步的研究^[25-26]。利用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)可以获取样品表面丰富的化学信息, 在碳材料表面分析领域应用十分广泛^[27-29]。



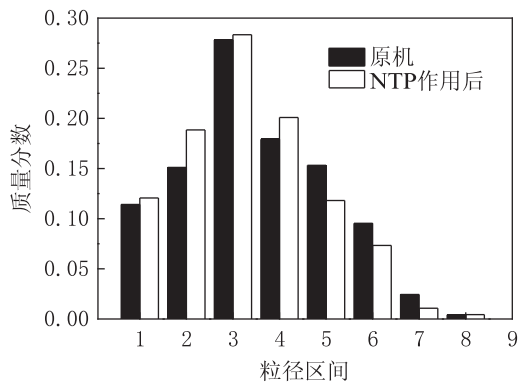
(a) 25% 负荷



(b) 50% 负荷



(c) 75% 负荷



(d) 100% 负荷

图 2 原机与 NTP 作用后 PM 质量粒径分布

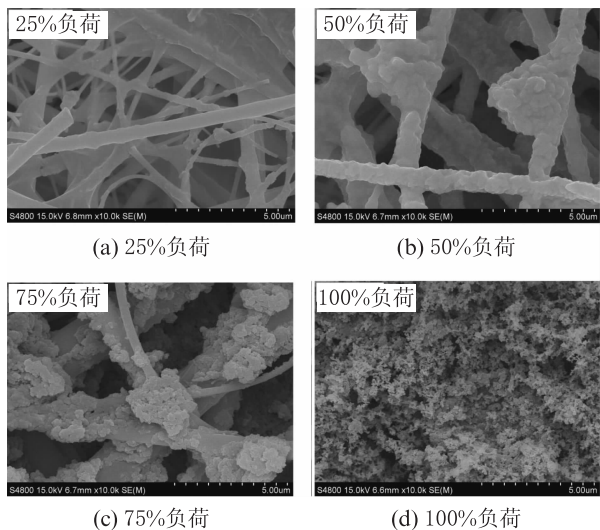


图3 原机 PM 样品 SEM 图

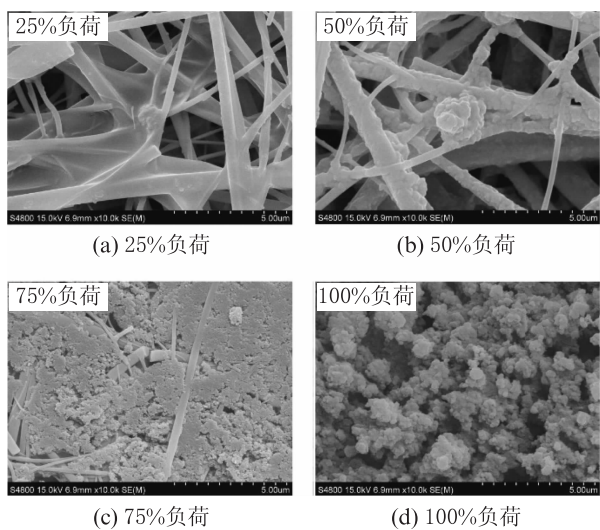


图4 NTP 作用后 PM 样品的 SEM 图

课题组对比了柴油机 PM 在原机及 NTP 作用后 Raman 光谱的变化,利用五带模型^[30]对 Raman 信号进行了分峰拟合,获取了 G 峰(graphite peak)和 D 峰(defect or disorder peak)的相对强度,并据此分析了 PM 中碳结构的演变规律。G 峰对应的振模具有 E_{2g} 对称,涉及平面内一对 sp^2 杂化碳原子的碳键伸缩运动,单独的 G 峰只有在高度有序的石墨晶体中才能观察到。D 峰主要与 A_{1g} 对称的振动模态有关,其关于 G 的相对强度被广泛的用来描述石墨结构的无序程度。利用 XPS 研究了原机及 NTP 作用后 PM 样品表面官能团的演变,研究结果有助于揭示 PM 的氧化过程,进而进一步揭示 NTP 对 PM 的去除机理^[23,31-32]。

图 5 为原机和 NTP 作用后的 PM 样品拉曼光谱的分峰拟合效果图(以 25% 负荷为例)。选取石墨

峰 G 带和 D 峰主峰 D1 带的 FWHM 及各谱带峰位(Raman 位移)作为 PM 结构有序性的参照,考察不同工况下原机及 NTP 处理后 PM 中石墨结构有序性的变化。图 6 和图 7 分别为原机与 NTP 作用后 PM 样品 D1 带 FWHM 的变化。随着柴油机负荷的增加,原机 PM 样品 D1、G 带 FWHM 逐渐降低,D1、D2 和 D4 带峰位显著降低,表明样品中石墨结构有序性逐渐降低。NTP 处理后,PM 样品 D1、G 带 FWHM 随负荷的变动非常微弱,各谱带峰位也未呈现出单一的变化趋势,表明 NTP 处理后 PM 的石墨结构有序性维持在一个较平稳的水平,受发动机工况的影响较弱。NTP 不仅对 BSUs 体征参数的分布存在平抑作用,也会将 BSUs 整体排列的有序度维持在一个较平稳的水平。

图 8 为 4 种负荷下原机与 NTP 作用后 PM 样品 D3 相对强度 R3 的变化。D3 带是由 PM 中无定形域中的碳团簇产生的,D3 的相对强度越高,表明碳团簇的含量越高。试验结果表明,柴油机 PM 中碳团簇的比例在低负荷时较低,中高负荷时有所升

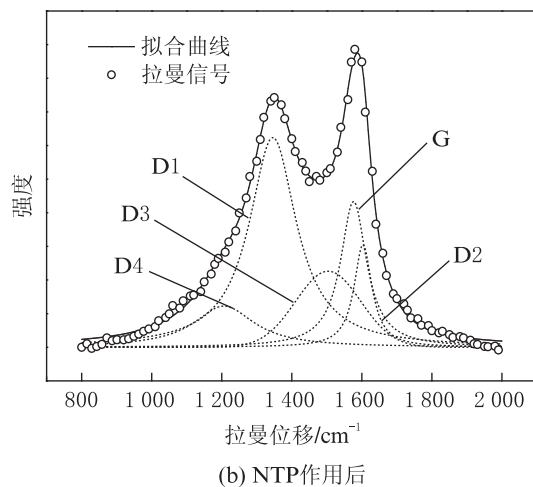
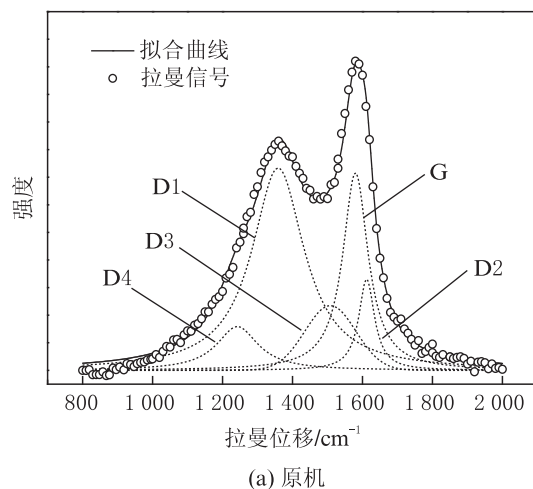


图5 PM 样品拉曼光谱的分峰拟合效果图(25% 负荷)

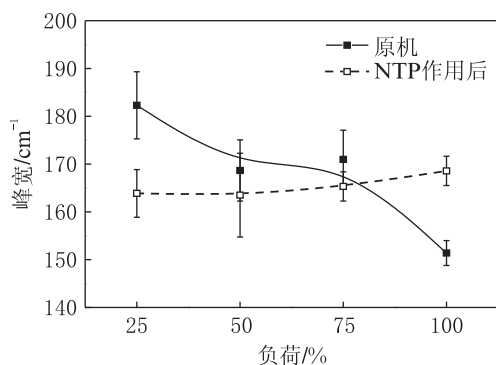


图6 PM样品D1带FWHM变化

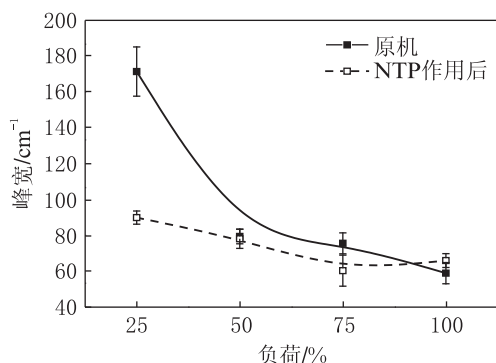


图7 PM样品G带FWHM变化

高,但随着负荷的进一步增加变化并不明显。同一工况下NTP作用后的PM样品中碳团簇比例较原机样品均有所升高。NTP作用后,各工况下PM样品的氧化活性较原机样品有所增加,高负荷PM样品较低负荷样品具有更高的氧化活性。

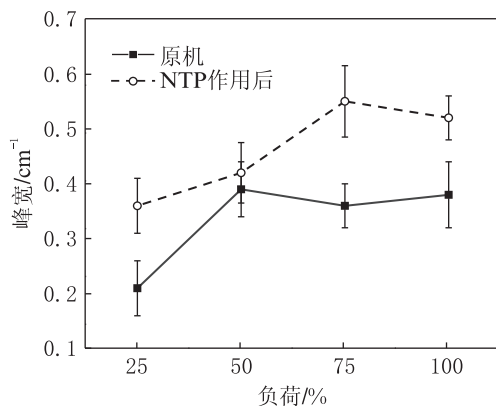


图8 D3相对强度R3的变化

XPS试验结果表明,NTP处理后的样品表面C 1s谱的成分整体较原机样品C 1s谱成分丰富。除25%负荷工况外,其余负荷工况下NTP处理后PM样品中C—O官能团含量均较原机样品中的含量高。所有负荷工况下缺陷石墨碳键的比例均比原机样品中的高,这表明NTP处理后样品的表面活性有所增强。PM样品表面含氧官能团中O 1s谱主要

包含类醌类结构的羰基、普通的羰基、类醚类结构的碳氧单键及羧基中的碳氧键。NTP处理后,PM样品表面O 1s的结合能整体上有向高位移动的趋势。这是由于类醌类结构在放电产生大量活性物质的撞击下断裂,与OH自由基形成类醚类、羧基等官能团形成的。

4 NTP喷射系统再生泡沫陶瓷PM吸附体

前期研究结果表明,将柴油机尾气通入NTP发生器中直接进行反应,可有效降低PM排放^[22-23,32-34]。为探究NTP对PM作用的温度区间,利用Al₂O₃泡沫陶瓷作为PM的附着载体进行再生试验。

前期研究结果表明,NTP发生器工作电压为16 kV、工作频率为9 kHz、表面温度为60℃时,生成的活性物质浓度较高,且NTP发生器表面温度对活性物质的浓度有重要影响^[35]。将装有泡沫陶瓷PM吸附体的石英管放置于温控装置内,同时监测石英管内的温度。试验时先将PM吸附体预热到目标温度,待温控区域的温度稳定后,通入NTP活性气体。气流经NTP发生器作用生成大量活性物质,将活性物质喷入石英管对PM吸附体进行再生。试验中对生成的气体成分进行实时监测,每隔10 min对再生情况进行拍照观察^[36]。研究温控区域的温度及氧气流量对PM吸附体再生的影响。

图9为PM吸附体完全再生时间随温控区域温度的变化。当温控区域的温度由100℃逐渐升高至225℃时,PM吸附体完全再生的时间随之缩短;当温控区域温度继续升高,PM吸附体完全再生的时间逐渐延长。当温控区域的温度为150℃~300℃时,PM吸附体完全再生的时间均不超过60 min,对应的CO₂体积分数均低于0.1%。因此,在利用NTP喷射系统再生PM吸附体时,可将CO₂体积分数为0.1%作为判断PM吸附体再生是否完成的依据。当O₂流量为4 L/min,温控区域的温度不同时,利用NTP喷射系统对PM吸附体进行再生10 min的效果对比如图10所示。由图10可见,当温控区域的温度为225℃时PM吸附体的再生效果较好,PM吸附体表面PM大多被氧化分解。

当温控区域的温度为225℃时,PM吸附体完全再生的时间随O₂流量的变化关系如图11所示。由图11可见,PM吸附体完全再生的时间随着O₂流量的增加呈先缩短后延长的趋势。当O₂流量为6 L/min和8 L/min时,PM吸附体完全再生所用的时间较短。可见,增加O₂流量可提高O₃的生成量,从而提高再生速率。因此,当O₂流量低于6 L/min

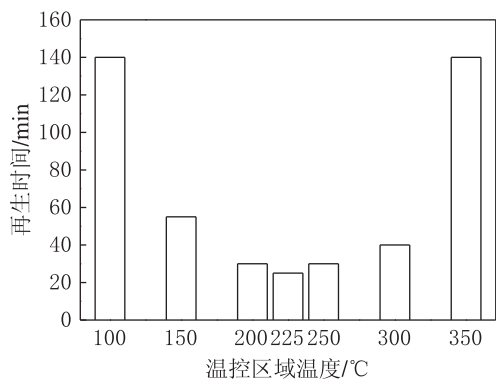


图9 PM吸附体的再生时间随温控区域温度的变化

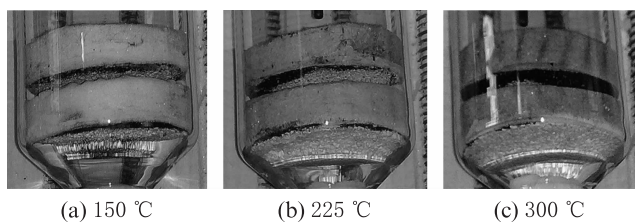
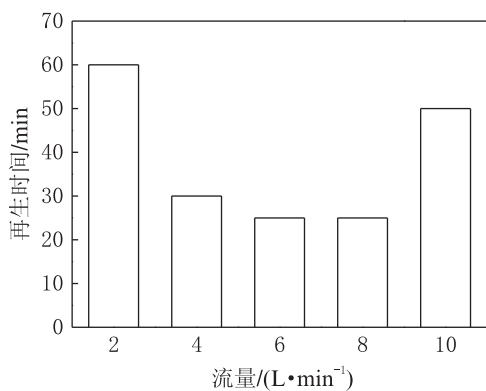


图10 PM吸附体再生10 min的效果对比

时,PM吸附体的再生时间随流量的增加而缩短;当 O_2 流量高于 6 L/min 时,PM吸附体的再生时间随流量的增加而延长。这是由于 O_2 流量的增加加剧了气流对PM吸附体的冷却,使PM吸附体表面的温度降低,从而降低了PM的氧化反应速率。

图11 PM吸附体的再生时间随 O_2 流量的变化

5 NTP喷射系统低温再生DPF

控制发动机转速为 $2\,500\text{ r/min}$ 、负荷为 75% ,对DPF进行采样试验。选用3个洁净DPF,采样时间分别为 120 min 、 240 min 、 360 min 。完成采样后停机,待DPF冷却后将其取出,分别对3个不同PM加载量的DPF进行再生试验,温控系统的温度设定为 80 °C ^[37-40]。如图12所示,在DPF内部不同轴向位置和径向位置上共选取12个测温点,分别用1~12进行标识。

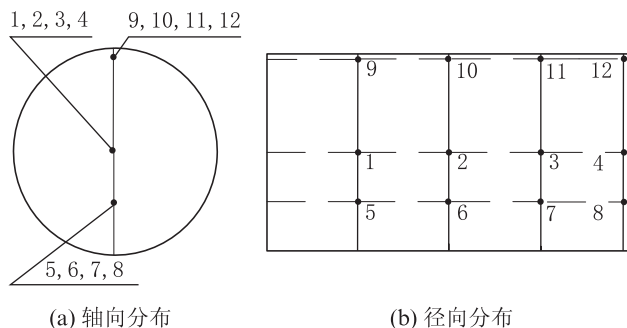


图12 DPF内部热电偶位置分布示意图

为便于表述,根据采样时间从短到长,分别用DPF-120、DPF-240和DPF-360对3个DPF进行区分。图13和图14分别为DPF内部轴向温度和径向温度随时间的变化。由图13和图14可见:(1)DPF各测点温度均呈先上升后下降的趋势。(2)各测点温度的升温速率不同。轴向上,升温速率从DPF上游到下游呈递减趋势;径向上,升温速率从轴心到周边呈递减趋势。(3)同一轴向上,测点温度从DPF上游到下游依次出现峰值且时间间隔明显;同一径向上,DPF-120的测点温度从轴心到周边先后出现峰值;DPF-240和DPF-360的测点峰值温度出现顺序未呈单一规律。

NTP一经通入DPF,便与PM发生反应,由于PM的氧化分解为放热反应,所以DPF内部测点温度上升。所有测点温度从再生试验初始均有所升高,可见DPF内部不同位置的PM氧化分解反应是同时开始的。由于活性物质的消耗,NTP流经DPF中下游和外环时活性物质浓度降低。同一轴向上,升温速率与峰值温度出现时间呈正相关。温度升高速率越大,峰值温度出现时间越早,升温速率直接反映PM的氧化分解剧烈程度。由于NTP以室温状态通入DPF,持续通入会带走DPF内部的热量。当某一测点处的PM完全去除,NTP的冷却作用占主导地位,该测点温度开始下降,所以测点峰值温度可作为该区域完成再生的标志。可见随着来流方向,DPF的再生界面从上游到下游推进。试验过程中,当观察到最后一个测点出现温度下降,即可认为DPF完成再生,停止试验,所以图13中各峰值所对应的再生时间均不相同,分别为DPF-120、DPF-240和DPF-360完成再生的时间。同一径向上,升温速率与峰值温度出现时间未成单一规律。由于同一径向上各测点距离较轴向上要小一些,活性物质浓度差异也较小,此时温度对PM氧化分解反应的影响较大。

图15和图16分别为PM的分解产物CO和

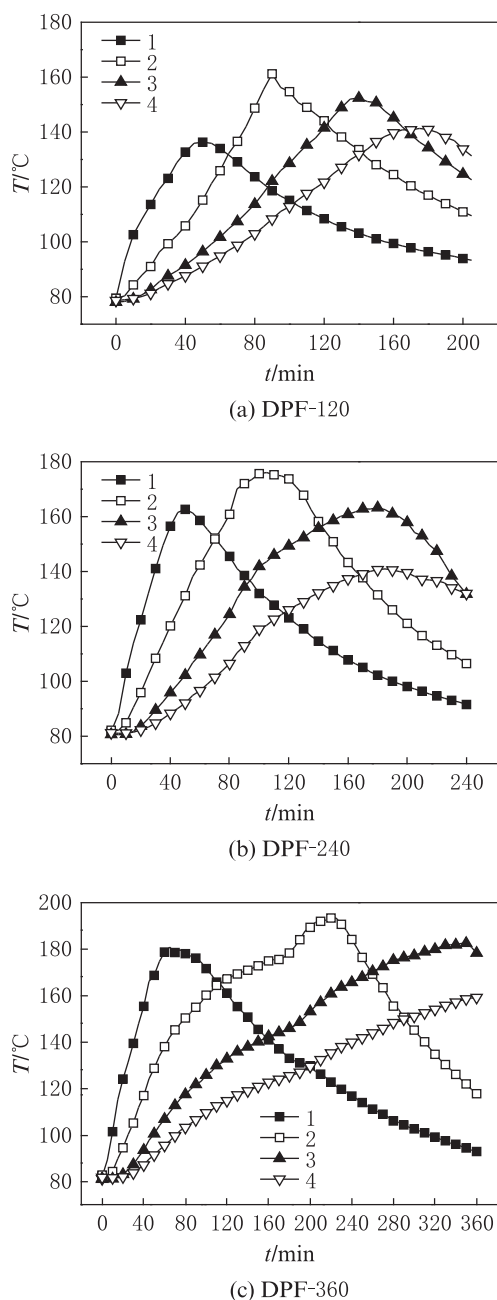


图 13 DPF 轴向温度随时间的变化

CO_2 的体积分数随时间的变化。由于 DPF-120、DPF-240 和 DPF-360 的再生时间不同,为便于比较,均取再生试验前 180 min 进行分析。由图 15 和图 16 可见, CO 和 CO_2 的体积分数在初始时急剧上升,NTP 一经通入 DPF,PM 便发生氧化分解反应。这与图 13 和图 14 得到的结论一致。随着反应的进行, CO 的体积分数基本保持平稳;DPF-120 的 CO_2 体积分数保持平稳,DPF-240、DPF-360 的 CO_2 体积分数呈先上升后下降的趋势。根据式(24)~式(26)对图 12 和图 13 中的曲线进行积分计算,得出 DPF 在再生前 180 min 所分解的 C_1 (CO 中的 C)、 C_2 (CO_2 中的 C) 和 C_{12} (C_1 与 C_2 的和)的质量,如图 17

所示。由图 17 可见, C_1 的质量随 PM 的加载时长呈微弱的上升趋势, C_2 和 C_{12} 的质量随 PM 的加载时长呈先上升后下降的趋势,即 DPF-240 所分解的 PM 质量最多。因此,当以 PM 的分解量为评判标准时,DPF-240 的再生效果最好。再生试验中,通入的 NTP 气体流量和活性物质浓度相同,图 14 取相同再生试验时间进行比较,因此通入的 NTP 活性物质的量基本相同。由此可见,改变 PM 的加载量,控制其他再生条件相同(再生初始温度、再生时长、气源流量、NTP 活性物质浓度),一定量的 NTP 活性物质体现出来的氧化分解能力不同。对比 DPF-120 和 DPF-240,PM 的加载量增加,PM 的分解量也相应增加;对比 DPF-240 和 DPF-360,PM 加载量继续增加,PM 分解量却减少。所以在一定范围内,增加 PM 的质量,可以提高 NTP 活性物质的利用率,但 PM 质量过大,反而不利于 PM 的分解,降低 NTP 活性物质的利用率。由图 13 和图 14 可见,随着 PM 加载量的增加,DPF 在再生试验过程中各测点的峰值温度升高。对比 DPF-120 和 DPF-240 可知,温度上升对 PM 的氧化分解起促进作用;对比 DPF-240 和 DPF-360 可知,温度过高反而阻碍 PM 的氧化分解。这是由于随着温度的持续升高, O_3 的分解反应越来越剧烈,实际参与 PM 氧化分解反应的 O_3 减少,PM 的分解量降低。

$$m(C_1) = \frac{M \cdot v \cdot \int c_1 dt}{V_m} \quad (24)$$

$$m(C_2) = \frac{M \cdot v \cdot \int c_2 dt}{V_m} \quad (25)$$

$$m(C_{12}) = m(C_1) + m(C_2) \quad (26)$$

式中, M 为 C 的物质的量; v 为气体流量; c_1 、 c_2 分别为 CO 、 CO_2 的体积分数; V_m 为气体摩尔体积。

DPF 各位置的最高温度相差不大,但 PM 的氧化界面是从 DPF 的上游向下游移动,因此会产生轴向的温度梯度。温度梯度 T_G 的计算方法如式(27)所示:

$$T_{G(b-a)} = \frac{T_b - T_a}{L_{ab}} \quad (27)$$

式中, T_a 、 T_b 分别为某一时刻测点 a 和测点 b 的温度; L_{ab} 为测点 a 和测点 b 之间的距离。

经计算可知,DPF 中轴线上出现轴向最大温度梯度。当再生试验初始温度为 80 $^\circ\text{C}$ 时,DPF 中轴线上温度梯度随时间的变化如图 18 所示。由图 18 可见,DPF 的轴向最大温度梯度出现在测点 3 与测点 4 之间,其值为 27.21 $^\circ\text{C}/\text{cm}$,出现在 DPF 中后部。

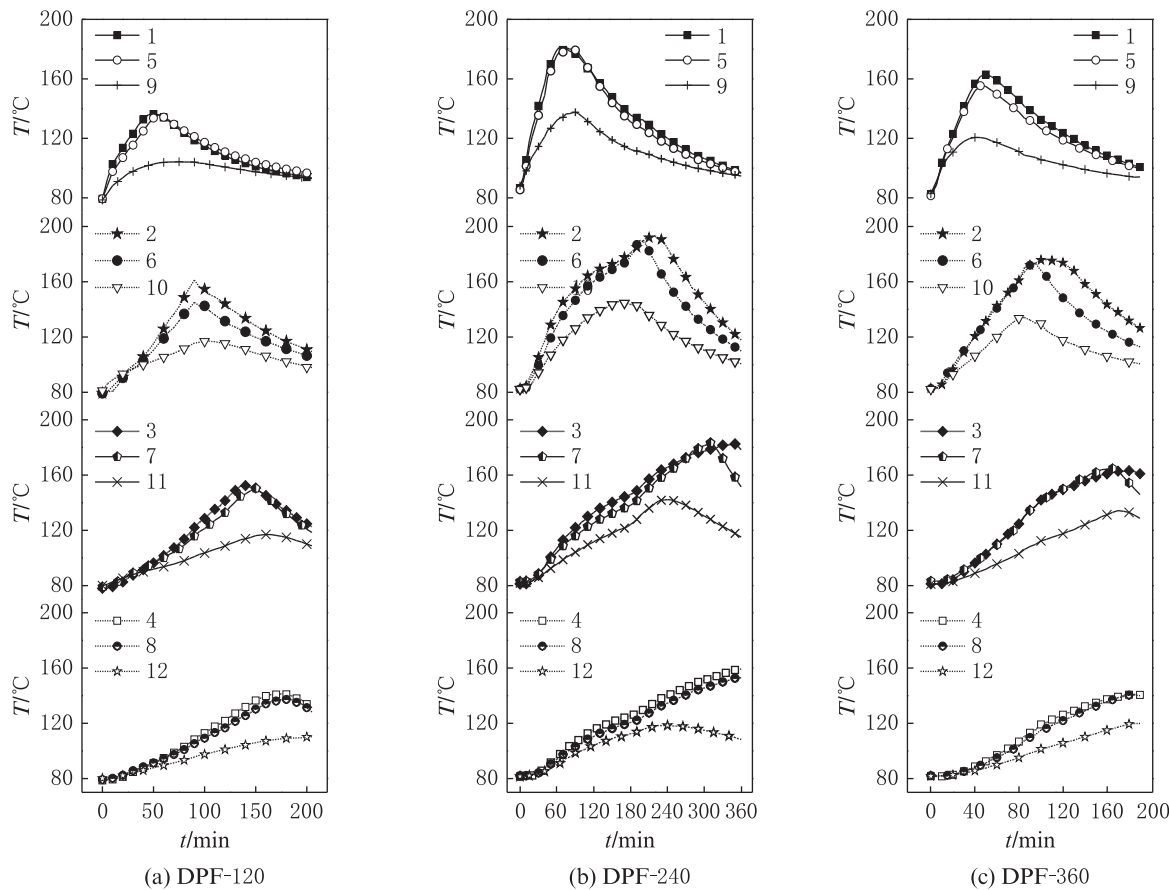


图 14 DPF 径向温度随时间的变化

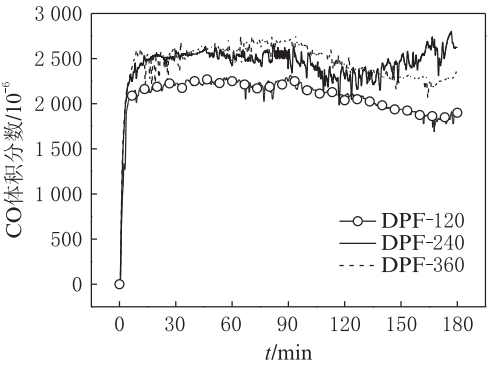


图 15 CO 的体积分数随时间的变化

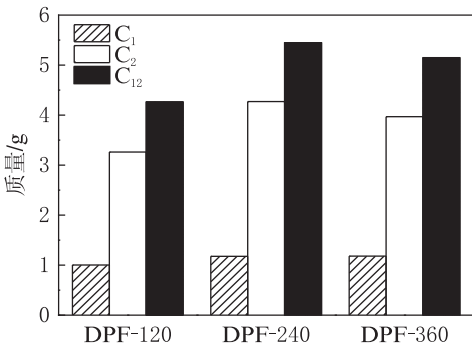


图 17 C₁、C₂ 和 C₁₂ 的质量

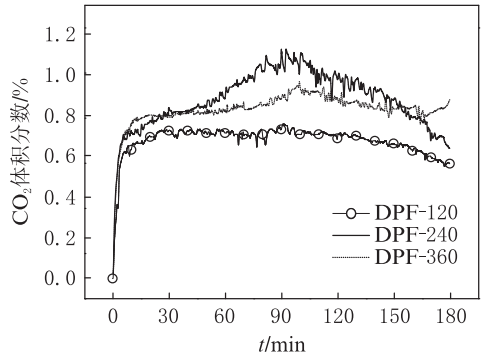


图 16 CO₂ 的体积分数随时间的变化

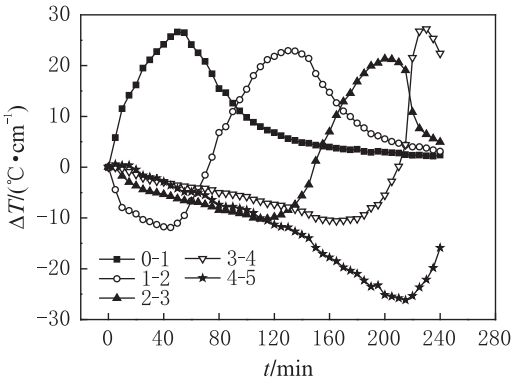


图 18 DPF 轴向温度梯度随时间的变化

当再生试验初始温度为 80℃ 时,DPF 在再生过程中径向温度梯度随时间的变化如图 19 所示,选取的界面为拥有最大径向温度梯度的测量界面。由图 19 可见,最大径向温度梯度出现在 1-6-10 界面,位于测点 6 和测点 10 之间,其值分别为 20.24℃/cm。对比图 18 和图 19 中最大轴向温度和最大径向温度可知,载体 A 最大温度梯度为 27.21℃/cm。温度梯度保持在 35℃/cm 以下不会导致 DPF 热应力损伤,DPF 的温度梯度小于 DPF 温度梯度限值,这对延长 DPF 的使用寿命是非常有意义的。

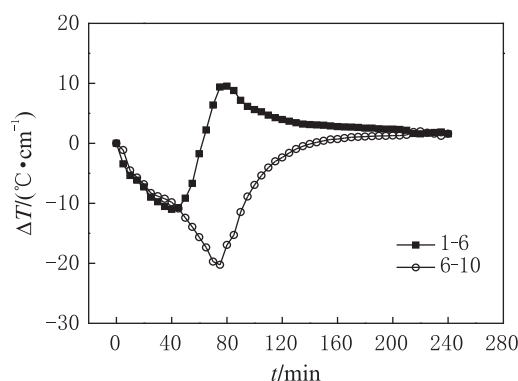


图 19 DPF 径向温度梯度随时间的变化

为了对试验结果进行验证,将再生试验前和再生试验后(再生试验初始温度为 60℃、80℃ 和 100℃)的 DPF 沿轴线剖开,如图 20 所示。由图 20 可见,再生前,DPF 的前端面和内部通道均被 PM 覆盖,显示为黑色。再生后,当再生试验初始温度为 60℃ 时,DPF 的前端面已出现部分白色区域,PM 部分被分解;DPF 的轴向剖面大部分区域的 PM 已被去除,越靠近中轴线,PM 去除得越多,再生区域的界面呈圆弧形。当再生试验初始温度为 80℃ 时,DPF 的前端面除中心处显示部分黑色外,其余区域已明显呈现白色;DPF 的轴向剖面除靠近前端面中心处略呈黑色外,其余区域已全部呈现白色,内部通道内的 PM 已基本全部去除。由图 20 可见,DPF 前端面中心处的温度几乎都在 60℃ 和 80℃ 之间,远低于其他各测点,所以 DPF 的前端面中心处的 PM 氧化分解反应并不完全,仍有部分 PM 残存,所以该区域略呈黑色。当再生试验初始温度为 100℃ 时,DPF 前端面的 PM 已完全去除,呈现白色;轴向剖面通道大部分区域显示为白色,越靠近边壁,PM 去除得越多,未实现再生的 PM 区域界面呈圆弧形,与再生试验温度为 60℃ 时的情况相反。DPF 初始温度对 PM 的氧化分解影响很大。当 NTP 通入 DPF 中,初始温度触发了 NTP 与 PM 的氧化分解反应,一旦反应进

行便会放出热量,各测点温度也随之变化。由于每次 DPF 再生试验的初始温度不同,再生过程中各测点温度变化也各不相同,直接影响了测点区域的再生情况,所以再生区域界面形状也不同。

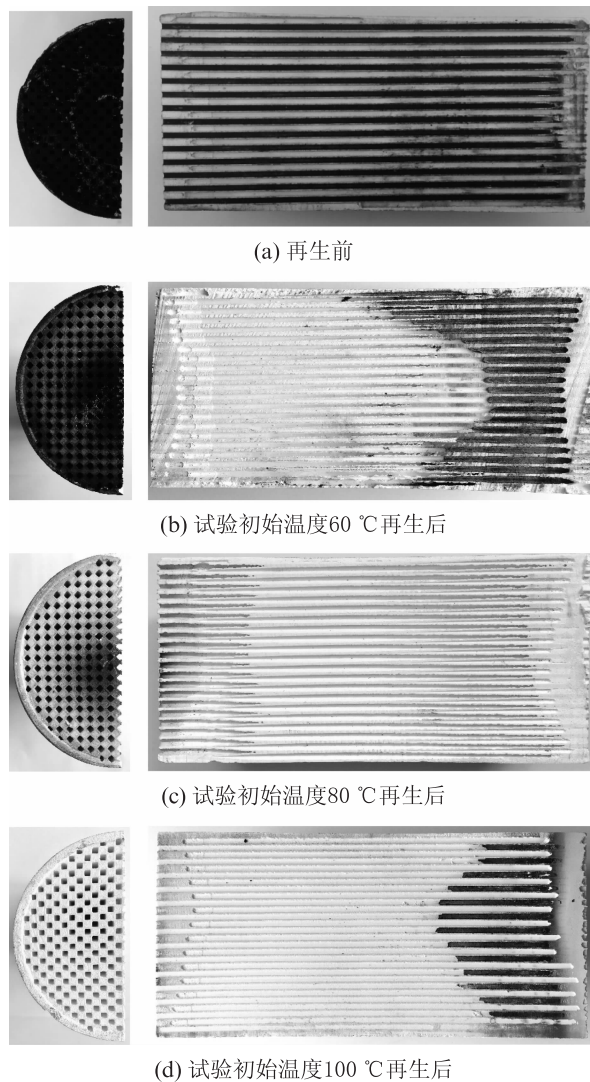


图 20 再生前后 DPF 前端面和轴向剖面图

经过前端面和轴向剖面再生区域的对比可知,当再生试验初始温度为 80℃ 时,PM 被氧化分解的量最多,DPF 已基本完成再生。所以以 O₂ 为气源时,80℃ 为 DPF 再生的最佳初始温度。DPF 的过滤通道均保持完好,内部结构完整,可见利用 NTP 技术不仅显著降低了 DPF 的再生温度,而且可以实现 DPF 的反复利用,有利于进一步降低成本。

将 NTP 运用于柴油机 PM 排放控制和 DPF 再生领域,已取得较好的成效。后期研究将针对 PM 的沉积特性、残留灰分结构及分布、反应温度变化等对 NTP 再生 DPF 的影响机制展开,以期优化 DPF 的再生方法;利用现代先进测试分析技术,探究 NTP 激发态粒子对沉积在 DPF 孔道内 PM 的冲击

作用过程,以期揭示 NTP 对 PM 的剥除机制和低温再生 DPF 的反应模型;对 DPF 涂覆催化剂,研究 NTP 协同催化剂条件下,NTP 活性物质与 DPF 孔道内 PM 的反应路径,以进一步提高 DPF 的再生效率。预期研究结果可为 NTP 再生技术的实际应用提供理论及试验基础。

6 结论

(1) NTP 作用后,粒径范围为 $0\sim 0.18\ \mu\text{m}$ 的 PM 质量分数显著下降;粒径范围为 $0.32\sim 0.56\ \mu\text{m}$ PM 的质量分数升高,呈现出明显的“聚拢”效应。

(2) 随着负荷的增加,PM 从团簇积聚状逐渐变为层片堆叠状,最后演变为多孔疏松的海绵状。NTP 作用后,PM 形貌呈现的规律与原机相似,但在高负荷时不再呈海绵状,而呈树杈状。

(3) NTP 与 PM 反应,O 原子键入 PM 表面,C—O 官能团增加,缺陷石墨碳键的比例升高。NTP 可有效分解 PM 中大分子量的 SOF 并增强 PM 的氧化活性。

(4) 利用 NTP 技术在 $17\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 时可实现 PM 分解,且无需催化剂;当温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 时,DPF 的再生效果最佳,避免了热冲击引起的 DPF 结构损坏,与传统的再生方法相比,具有明显的技术优势。

参考文献:

- [1] PALMA V, CIAMBELLI P, MELONI E, et al. Catalytic DPF microwave assisted active regeneration[J]. *Fuel*, 2015,140:50-61.
- [2] WANG P, GU W Y, LEI L L, et al. Micro-structural and components evolution mechanism of particular matter from diesel engines with non-thermal plasma technology [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015,91:1-10.
- [3] FEDERICO M, MAURIZIO A, MASHA R, et al. Impact on vehicle fuel economy of the soot loading on diesel particulate filters made of different substrate materials[J]. *Energy*, 2015, 86:19-30.
- [4] VALERIA D, ALMERINDA D. Modeling and simulation of soot combustion dynamics in a catalytic diesel particulate filter [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015,137:69-78.
- [5] BABAIE M, KISHI T, ARAI M, et al. Influence of non-thermal plasma after-treatment technology on diesel engine particulate matter composition and NO_x concentration [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016,13(1):221-230.
- [6] BABAIE M, DAVARI P, ZARE F, et al. Effect of pulsed power on particle matter in diesel engine exhaust using a DBD plasma reactor[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2013,41(8):2349-2358.
- [7] OKUBO M, MIYASHITA T, KUROKI T, et al. Regeneration of diesel particulate filter using nonthermal plasma without catalyst[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2004,40(6):1451-1458.
- [8] OKUBO M, KUROKI T, MIYAIRI Y, et al. Low-temperature soot incineration of diesel particulate filter using remote nonthermal plasma induced by a pulsed barrier discharge [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2004, 40 (6):1504-1512.
- [9] OKUBO M, ARITA N, KUROKI T, et al. Carbon particulate matter incineration in diesel engine emissions using indirect nonthermal plasma processing[J]. *Thin Solid Films*, 2007,515 (9):4289-4295.
- [10] GRUNDMANN J, MÜLLER S, ZAHN R J. Treatment of soot by dielectric barrier discharges and ozone [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005,25(5):455-466.
- [11] GRUNDMANN J, MÜLLER S, ZAHN R J, et al. Decomposition of soot by ozone and nitrogen oxides[J]. *Topics in Catalysis*, 2007,42(1/2):303-305.
- [12] FUSHIMI C, MADOKORO K, YAO S, et al. Influence of polarity and rise time of pulse voltage waveforms on diesel particulate matter removal using an uneven dielectric barrier discharge reactor[J]. *Plasma Chem Plasma Process* 2008, 28: 511-522.
- [13] 高建兵,马朝臣,邢世凯,等.装有等离子体装置的柴油机颗粒物的氧化特性[J].*北京理工大学学报*,2017,37(5):446-450.
GAO J B, M C C, XING S K, et al. Thermo-gravimetric characteristics of particulate matter emitted from a diesel engine equipped with a non-thermal plasma equipment[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2017,37(5):446-450.
- [14] LIN H, HUANG Z, SHANGGUAN W F, et al. Temperature-programmed oxidation of diesel particulate matter in a hybrid catalysis-plasma reactor [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007,31(2):3335-3342.
- [15] 裴梅香,林赫,上官文峰,等.等离子体在同时去除 NO_x 和碳烟催化反应中的作用[J].*物理化学学报*,2005,21(3):255-260.
PEI M X, LIN H, SHANGGAUN W F, et al. The effect of plasma on simultaneously catalytic removal of NO_x and soot [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005,21(3):255-260.
- [16] YAGI S, TANAKA M. Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers[J]. *Journal of Physics D:Applied Physics*, 1979, 12(9):1509-1520.
- [17] TAKAKI K, CHANG J S, KOSTOV K G. Atmospheric pressure of nitrogen plasmas in a ferro-electric packed bed barrier discharge reactor [J]. *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, 2004,11(3):481-490.
- [18] 丁伟,何立明,宋振兴.常压空气介质阻挡放电的能量传递过程 [J].*高电压技术*,2010,36(3):745-751.
DING W, HE L M, SONG Z X. Energy transfer processes in atmospheric dielectric barrier discharge in air[J]. *High Voltage Engineering*, 2010,36(3):745-751.
- [19] 段淑云,程仕清,夏华,等.非平衡态氧等离子体合成臭氧及其应用的实验研究[J].*中国核科技报告*,1996(S1):791-805.
DUAN S Y, CHEN S Q, XIA H, et al. Experimental

- Investigation on synthesis of ozone in non-equilibrium oxygen plasma and application [J]. China Nuclear Science and Technology Report, 1996(S1):791-805.
- [20] 初庆东. 臭氧发生器放电功率诊断及剩余臭氧分解研究[D]. 大连:大连海事大学, 2002.
- [21] OKUBO M, ARITA N, KUROKI T, et al. Total diesel emission control system using ozone injection and plasma desorption [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008, 28(2):173-187.
- [22] 韩文赫, 蔡忆昔, 李小华, 等. DNTP 对柴油机 PM 质量粒径分布影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(5):985-988.
- HAN W H, CAI Y X, LI X H, et al. Experimental investigation of the influence of DNTP on mass size distribution of diesel engine particulate matters[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(5):985-988.
- [23] 韩文赫. 基于多谱协同分析方法的 D/INTP 降低柴油机有害排放机理研究[D]. 镇江:江苏大学, 2014.
- [24] ROSE H, NOVAKOV T. Raman scattering and the characterization of atmospheric aerosol particles[J]. Letters to Nature, 1977, 266:708-710.
- [25] IVLEVA N P, MESSERER A, YANG X, et al. Raman microspectroscopic analysis of changes in the chemical structure and reactivity of soot in a diesel exhaust aftertreatment model system[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(10):702-707.
- [26] KNAUER M, SCHUSTER M E, SU D S, et al. Soot structure and reactivity analysis by raman microspectroscopy, temperature-programmed oxidation, and high-resolution transmission electron microscopy[J]. Journal of Physical Chemistry, 2009, 113(50):13871-13880.
- [27] WANG H J, YU T T, CHEN H L, et al. A self-quenching-resistant carbon dots powder with tunable solid-state fluorescence and their applications in light-emitting diodes and fingerprints detection [J]. Dyes & Pigments, 2018, 159:245-251.
- [28] GOPANNAGARI M, KUMAR D P, PARK H, et al. Influence of surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes on CdS nanohybrids for effective photocatalytic hydrogen production [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2018, 236:294-303.
- [29] GIMÉNEZ-MAÑOGIL J, BUENO-LÓPEZ A, GARCÍA-GARCÍA A. Preparation, characterisation and testing of $\text{CuO/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts for NO oxidation to NO_2 , and mild temperature diesel soot combustion[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2014, 152-153(4):99-107.
- [30] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials; spectral analysis and structural information [J]. Carbon, 2005, 43(8):1731-1742.
- [31] 韩文赫, 蔡忆昔, 李小华, 等. 柴油机 PM 在 NTP 作用下碳结构演变的拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8):2152-2155.
- HAN W H, CAI Y X, LI X H, et al. Raman spectroscopy analysis of carbon structural evolution of diesel particulate matters with the treatment of nonthermal plasma [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(8):2152-2155.
- [32] 王军, 何涛, 李超, 等. 双介质 NTP 反应器预氧化柴油机 NO 的试验研究[J]. 内燃机工程, 2017, 38(4):53-56.
- WANG J, HE T, LI C, et al. Experimental study on oxidation of NO from diesel engine by double-dielectric NTP reactor[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2017, 38(4):53-56.
- [33] 蔡忆昔, 赵卫东, 李小华, 等. 低温等离子体降低柴油机颗粒物排放的试验[J]. 农业机械学报, 2008, 39(2):1-5.
- CAI Y X, ZHAO W D, LI X H, et al. Experimental study on non-thermal plasma aftertreatment of particulates matter in diesel engine exhaust[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(2):1-5.
- [34] 蔡忆昔, 董森, 李小华, 等. 低温等离子体降低柴油机多环芳香烃的试验[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2014, 35(4):380-385.
- CAI Y X, DONG M, LI X H, et al. Experiment on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel engine exhaust with non-thermal plasma [J]. Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition), 2014, 35(4):380-385.
- [35] 施蕴曦, 蔡忆昔, 李小华, 等. 低温等离子体发生器工作参数优化[J]. 农业工程学报, 2013, 29(14):60-66.
- SHI Y X, CAI Y X, LI X H, et al. Optimization of working parameters for non-thermal plasma reactor[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(14):60-66.
- [36] 蔡忆昔, 施蕴曦, 李康华, 等. NTP 喷射系统再生泡沫陶瓷 PM 吸附体的试验[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2013, 34(6):621-625.
- CAI Y X, SHI Y X, LI K H, et al. Experiment of regenerating ceramic foam adsorbate based on NTP injection system[J]. Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition), 2013, 34(6):621-625.
- [37] 施蕴曦. NTP 低温再生 DPF 的机理及影响因素研究[D]. 镇江:江苏大学, 2017.
- [38] SHI Y X, CAI Y X, LI X H, et al. Low temperature diesel particulate filter regeneration by atmospheric air non-thermal plasma injection system [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2016, 36(3):783-797.
- [39] SHI Y X, CAI Y X, 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, 2017, 37(2):451-464.
- [40] 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.