

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.01.007

DNTP对柴油机颗粒物热重特性与组织形貌的影响*

韩文赫 蔡忆昔 李小华 张琳 江飞 董淼

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 利用热重分析、扫描电镜和透射电镜等技术对直喷式柴油机4种工况下颗粒物(PM)样品进行分析,考察了低温等离子体(DNTP)处理前后样品中元素碳和可挥发物含量、表面形貌和初级粒子组织形式的变化。结果表明:原机PM中元素碳含量随负荷增加逐渐升高,形貌上则从团簇积聚状向层片堆叠状和多孔疏松的海绵状过渡;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;DNTP处理后,PM中元素碳含量较原机升高,形貌呈现的规律与原机相似,但在全负荷呈树枝状;初级粒子的组织形式与原机全负荷时获取的PM样品相似,表明DNTP可有效地将PM中粘性较高的可挥发物成分分解。

关键词: 低温等离子体 柴油机 颗粒物 热重特性 形貌

中图分类号: TK421+.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)01-0033-05

Effect of DNTP on Thermogravimetric Characteristics and Morphology of Diesel PM

Han Wenhe Cai Yixi Li Xiaohua Zhang Lin Jiang Fei Dong Miao

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

Abstract: TGA, SEM and TEM were used to investigate the variation of PM properties before and after the treatment of direct nonthermal plasma, including the content of elemental carbon and volatile fractions, the surface morphology and the accumulation form of primary particles. The results showed that with the increasing of load, the content of elemental carbon grew and the morphology changed from accumulated clusters to folium piles and then to porous sponge, and the accumulation of primary particles changed from simple fractal block with high thickness into complex fractal stripes. After the treatment of DNTP, the content of elemental carbon grew and the morphology variation versus diesel load was similar to that of before treatment but presented dendrite structure at full load. Accumulation form of primary particles was similar with that of untreated PM obtained at full load, indicating the volatile fractions with high viscosity can be decomposed effectively by DNTP.

Key words: Nonthermal plasma Diesel Particulate matters Thermogravimetric characteristics Morphology

引言

颗粒物(Particulate matter, PM)是柴油机排放的主要有害物之一,悬浮在大气中被人体吸入后可

诱发多种疾病,其中所含的多环芳烃已被证实具有致癌作用^[1-2]。为此,各国排放法规对PM的控制限值不断加严,研究人员开发了多种PM后处理技术。

收稿日期: 2012-07-21 修回日期: 2012-08-16

*国家自然科学基金资助项目(51176067)、高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20103227110014)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2011]6号)

作者简介: 韩文赫,博士生,主要从事内燃机工作过程及排放控制研究,E-mail: wenhehan@gmail.com

通讯作者: 蔡忆昔,教授,博士生导师,主要从事内燃机工作过程及排放控制研究,E-mail: qc001@ujs.edu.cn

近年来,利用低温等离子体(Non-thermal plasma, NTP)降低柴油机有害排放成为排放控制领域的一个研究热点^[3-5]。NTP后处理技术按布置方式可分为直接NTP(Direct non-thermal plasma, DNTP)技术和间接NTP(Indirect non-thermal plasma, INTP)技术^[6-7]。DNTP技术是指将排气直接通入NTP反应器进行分解处理;INTP技术是将气源(如空气、氧气等)通入NTP反应器,将产生的活性物质通入排气管道以实现污染物的处理。目前对DNTP降低柴油机PM的研究主要集中于宏观处理效果;为了提高DNTP降低柴油机PM的效率,需要研究柴油PM在DNTP作用下的分解过程。

本文首先利用热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)技术对柴油机4种工况下DNTP作用前后的PM样品进行分析,对比PM样品中元素碳(EC)和可挥发物(VF)含量的变化;然后利用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)和透射电镜(Transmission electron microscope, TEM)对上述PM样品的表面形貌和初级粒子的组织形式进行观察,以揭示PM在DNTP作用下的分解过程,从而提高DNTP降低柴油机PM的效率提供依据。

1 试验

1.1 样品采集系统

采样系统如图1所示,利用分流直接采样获取PM样品。DNTP反应器为介质阻挡放电型,内电极外径为32 mm,阻挡介质内径为40 mm,壁厚为2 mm,外电极轴向长度为200 mm。等离子体电源为CTP-2000K型智能电子冲击机(0~25 kV, 8~20 kHz),分压电容比为1 000,传输电荷测量电容 C_m 为0.47 μF 。利用TDS3034B型Tektronix示波器(采样频率50 MHz)监测DNTP反应器放电功率^[8]。

柴油机为单缸风冷直喷式,缸径86 mm,活塞行程70 mm,压缩比20,标定功率6.5 kW,标定转速3 600 r/min。分流排气稳压后通入DNTP反应器,在反应器前后端分别设采样点1和采样点2。当柴油机转速为2 500 r/min,负荷分别为25%、50%、75%和100%时,在采样点1、2进行采样,获取原机样品和DNTP处理后样品共8个。采样时间为20 min,流量为4~6 L/min;采样滤纸为Whatman 1822-047GF/C型无粘合剂玻璃微纤维滤纸。

1.2 热重分析

热重分析采用德国耐驰STA449C型综合热分析仪,加热速率范围为0.1~50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最高温度为1 500 $^{\circ}\text{C}$,加热气氛动态可调。为了提高分析精度,采用导热性能优良的铂金坩埚,升温程序如下:初始

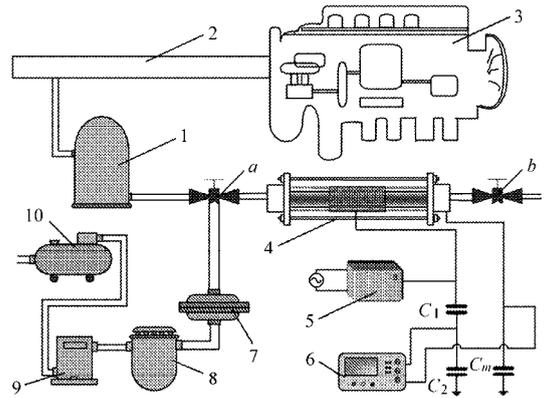


图1 采样系统示意图

Fig. 1 Schematic of sampling system

1. 稳压桶 2. 排气管 3. 柴油机 4. NTP反应器 5. NTP电源
6. 示波器 7. 采样器 8. 过滤器 9. 流量计 10. 采样泵

气氛为氮气,20 $^{\circ}\text{C}$ 恒温10 min;以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至450 $^{\circ}\text{C}$;气氛变为空气,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至600 $^{\circ}\text{C}$;恒温70 min;以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至室温。坩埚填充样品时,将均匀吸附PM的玻璃纤维滤纸剪成微小块状,然后用镊子堆叠于坩埚中,每次进样约15 mg。

1.3 SEM和TEM分析

使用的SEM为日本日立公司生产的S4800型场发射扫描电子显微镜,最大放大倍数为80万倍,分辨率为1.0 nm;TEM为荷兰Philips公司生产的Tecnai12型透射电子显微镜,最高放大倍数为65万倍,点分辨率为0.24 nm,线分辨率为0.14 nm,最高加速电压为120 kV。

2 试验结果与分析

2.1 DNTP对柴油机PM热重特性的影响

样品分析完成后,坩埚中的残留物质为玻璃纤维和少量灰质。本文主要考察PM中EC和VF含量的变化,因此对含量极微的灰质未予考虑。设填充样品初始质量为 M , t 时刻坩埚内样品质量为 m ,则 t 时刻坩埚内样品质量占初始质量的比例 $r(t) = m/M$;分析完成后坩埚内残余物质质量占初始质量的比例为 R ,则 t 时刻坩埚内剩余PM净质量(不包含玻璃纤维滤纸和灰质)占初始PM净质量的比例为 $r'(t) = m/[M(1-R)] = r(t)/(1-R)$ 。

图2为25%负荷时原机样品 $r(t)$ 数据变换为 $r'(t)$ 后的曲线。由图2可见,PM失重可以分为3个阶段:当温度 $T \leq 200^{\circ}\text{C}$ 时,损失的质量称为高挥发性物质(High volatility fraction, HVF);当 $200^{\circ}\text{C} < T \leq 450^{\circ}\text{C}$ 时,损失的质量称为低挥发性物质(Low volatility fraction, LVF);当 $450^{\circ}\text{C} < T \leq 600^{\circ}\text{C}$ 时,损失的质量称为EC^[9]。

根据其余7个样品的热重曲线,计算各PM样

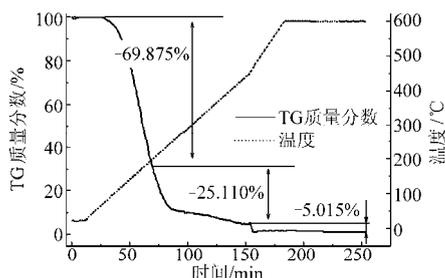


图 2 25% 负荷时原机 PM 热重曲线

Fig. 2 TG curves of PM sample obtained at 25% load

品中 HVF、LVF 和 EC 的含量,得出原机 PM 样品及 DNTP 作用后的 PM 样品 3 种组分随工况的变化情况,如图 3 所示。由图 3a 可见,随着负荷的增加,PM 中 EC 含量逐渐升高,在全负荷时骤增,成为 PM 的主要组分,质量分数约达 60%;LVF 含量随负荷增加逐渐降低,低负荷和全负荷时 HVF 含量较低,50%、75% 负荷时 HVF 和 LVF 含量较为接近。由图 3b 可见, DNTP 作用后 PM 中各组分含量随负荷增加而变化的整体趋势相似;但与图 3a 相比可见,同一工况下 DNTP 作用后的 PM 样品 EC 含量升高,这可能是由于 VF 受热挥发后与 NTP 活性物质反应速率较快所致。

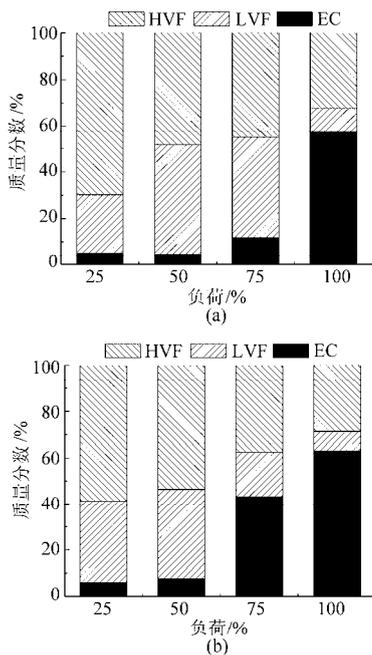


图 3 PM 组分质量分数随柴油机负荷的变化

Fig. 3 Variation of PM composition percentage with diesel load

(a) DNTP 处理前 (b) DNTP 处理后

2.2 DNTP 对 PM 表面形貌及初级粒子组织形态的影响

图 4 是原机 4 种负荷下 PM 样品的 SEM 照片, SEM 工作条件为加速电压 15.0 kV, 放大 10 000 倍。由图 4 可见,长条状物体为滤纸中的玻璃纤维,附着在纤维上的为 PM。25% 负荷的照片中,玻璃纤维表

面附着一定量 PM,但整体上纤维轮廓清晰,表明 PM 数量较少;纤维交叉处出现弧形过渡的膜状物质,表明低负荷下获取的 PM 样品中呈液态的 VF 物质较多,这使得样品中出现的较大颗粒表面轮廓由于 VF 的覆盖不太清晰。观察 50% 负荷的 PM 照片可以发现,纤维表面较 25% 负荷时更为粗糙,纤维交错处的膜状物质消失,结构轮廓更为清晰,颗粒表面结构也变得更清晰,这表明随着负荷的增加,PM 生成量增多,VF 含量下降,这与热重分析得出的结论相同。从 75% 负荷的 PM 照片可以看出,PM 生成量进一步增多,玻璃纤维表面附着的 PM 已经使纤维轮廓模糊;PM 自身结构更加清晰,呈层片堆积的积聚形态,这也表明负荷的进一步升高使得 PM 中的 VF 含量进一步降低。100% 负荷采集的 PM 样品形貌与中低负荷获取的 PM 样品形貌差异很大,呈疏松多孔的海绵状,滤纸中的玻璃纤维完全被覆盖,这表明 100% 负荷生成的 PM 数量大幅增加。

图 5 是 DNTP 处理后 4 种负荷下 PM 样品的 SEM 照片,SEM 工作条件与原机 PM 样品分析时相同。由图 5 可见,在中低负荷时, DNTP 处理后的 PM 样品形貌与原机 PM 形貌相比,变化不明显;25% 负荷时,玻璃纤维间仍存在膜状粘结态的 VF, PM 生成量较少;50% 负荷时,PM 生成量明显增加,玻璃纤维的表面由于 PM 的覆盖而变得粗糙,纤维间膜状粘结态物质减少, VF 含量降低。75% 负荷时,PM 大量呈片状在滤纸表面堆叠,PM 边缘轮廓清晰。100% 负荷时,PM 的颗粒轮廓清晰,呈树杈状,与原机同样工况下的海绵状 PM 相比,孔隙率变小。

PM 主要由不同结构形态的初级颗粒组成,初级颗粒的粒径范围很小,一般在 10 ~ 50 nm 范围内呈单峰分布。为了更细致地观察 PM 在 DNTP 作用前后组织结构的变化,采用 TEM 对原机和 DNTP 处理后的 4 种工况的 PM 进行观察分析。

图 6 为原机 4 种工况 PM 的 TEM 照片,图中的标尺为 200 nm。由图 6 可见,25% 负荷时 TEM 观察到的 PM 呈团聚状,分形简单,灰度较高,表明 PM 中 VF 将大量初级颗粒粘聚在一起,导致初级颗粒堆叠厚度较大。50% 负荷时 PM 图像灰度减弱,表明初级颗粒的堆叠厚度变小;初级颗粒组织形态整体上还是呈积聚态的块状。75% 负荷时获取的样品照片中,PM 图像灰度进一步减弱,初级颗粒的堆叠厚度进一步变小。100% 负荷时获取的样品照片中,PM 图像灰度与前 3 种工况相比,显著降低,表明初级颗粒的堆叠厚度大幅降低;此外,初级颗粒不再单纯地以块状组织出现,开始以大量的线条式积聚体出现,分形度增加。

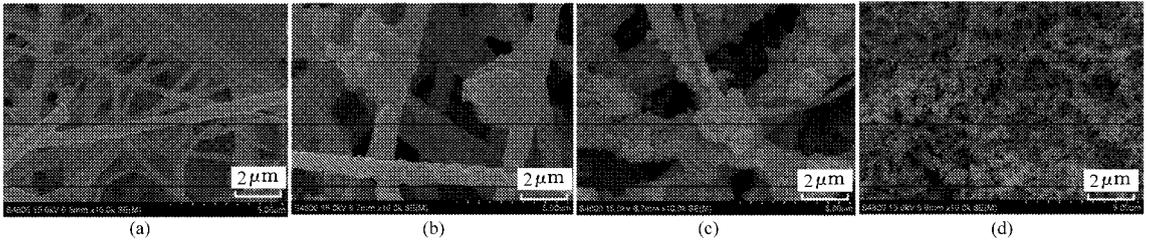


图4 原机4种负荷下PM样品SEM照片

Fig. 4 SEM photos of original PM samples under four working conditions

(a) 25% 负荷 (b) 50% 负荷 (c) 75% 负荷 (d) 100% 负荷

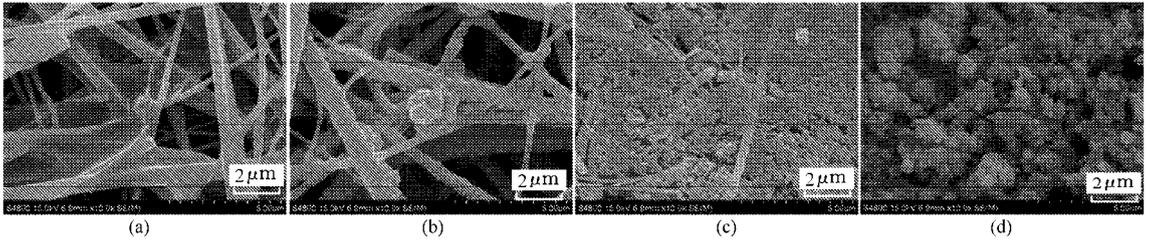


图5 DNTP作用后4种工况PM样品SEM照片

Fig. 5 SEM photos of DNTP-treated PM samples under four working conditions

(a) 25% 负荷 (b) 50% 负荷 (c) 75% 负荷 (d) 100% 负荷

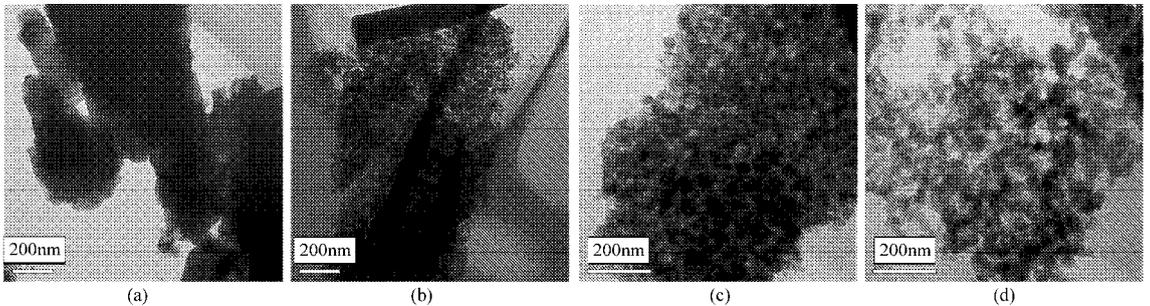


图6 原机4种负荷下PM样品TEM照片

Fig. 6 TEM photos of original PM samples under four working conditions

(a) 25% 负荷 (b) 50% 负荷 (c) 75% 负荷 (d) 100% 负荷

图7为DNTP作用后4种工况PM的TEM照片,图中的标尺为200 nm。由图7可见, DNTP作用后,随着柴油机负荷的增大,各工况PM样品初级粒子的粒径、堆叠厚度和组织形态变化并不明显,与原机100%负荷时获取的PM样品图像相似。DNTP处理后的PM样品中依然存在VF,但图7中25%负荷时的TEM照片中并未出现图6中

25%负荷时的大量初级颗粒积聚、堆叠的情形;这表明DNTP处理后,PM中粘度较大的VF在DNTP反应器中经过热分解、氧化等一系列的物理化学变化之后,含量大幅降低,剩余的主要是粘度较小的小分子量VF,无法再粘聚大量的初级颗粒。研究表明, DNTP可有效地分解PM中粘性较高的VF成分。

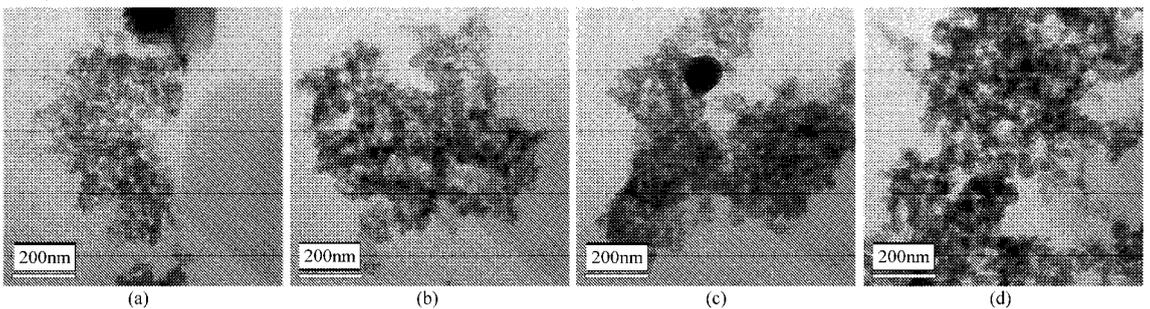


图7 DNTP作用后4种工况PM样品TEM照片

Fig. 7 TEM photos of DNTP-treated PM samples under four working conditions

(a) 25% 负荷 (b) 50% 负荷 (c) 75% 负荷 (d) 100% 负荷

3 结论

(1)原机 PM 中 EC 含量随负荷增加逐渐升高, VF 含量随负荷增加逐渐降低;DNTP 作用后,相同工况下 PM 样品中 EC 含量升高。

(2)原机 PM 形貌随着负荷的增加轮廓逐渐清晰,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。DNTP 作用后,PM 形貌呈现的

规律与处理前相似,但在高负荷时不再呈海绵状,而呈树杈状。

(3)原机 PM 初级颗粒随着负荷的增加由堆叠厚度大、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。DNTP 处理后,PM 样品初级粒子的粒径、堆叠厚度和组织形态均与原机 100% 负荷时获取的 PM 样品图像相似,表明 DNTP 可有效地分解 PM 粘性较高的 VF 成分。

参 考 文 献

- 1 Kennedy I M, Wilson D, Barakat A I. Uptake and inflammatory effects of nonparticles in a human vascular endothelial cell line [C]. Health Effects Institute Research Report, 2009, 136: 3 ~ 32.
- 2 Jinyu Zhu, Kyeong Ook Lee, Ahmet Yozgatligil, et al. Effects of engine operating conditions on morphology, microstructure, and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(2): 2 781 ~ 2 789.
- 3 Song Chonglin, Bin Feng, Tao Zemin, et al. Simultaneous removals of NO_x, HC and PM from diesel exhaust emissions by dielectric barrier discharges [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 523 ~ 530.
- 4 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 Yixi, Zhao Weidong, Li Xiaohua, et al. Experimental study on non-thermal plasma after treatment of particulates matter in diesel engine exhaust [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008,39(2):1 ~ 5. (in Chinese)
- 5 Yoshida Keiichiro, Kuroki Tomoyuki, Okubo Masaaki. Diesel emission control system using combined process of nonthermal plasma and exhaust gas components' recirculation [J]. Thin Solid Films, 2009,518(3):987 ~ 992.
- 6 Yoshioka Y, Sano K, Teshima K. NO_x removal from diesel engine exhaust by ozone injection method [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2003, 6(2): 143 ~ 149.
- 7 Kajimoto A, Okubo M, Kuroki T, et al. PM and NO_x removal for diesel engine emission using ozonizer and chemical hybrid reactor [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2008, 44(5):1 431 ~ 1 435.
- 8 Nagao I, Nishida M, Yukimura K, et al. NO_x removal using nitrogen gas activated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure [J]. Vacuum, 2002, 65(3 ~ 4): 481 ~ 487.
- 9 Philip Price, Richard Stone, Dave Oude Nijeweme, et al. Cold start particulate emissions from a second generation DI gasoline engine[C]. SAE Paper 2007 - 01 - 1931, 2007.