

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.06.003

柴油车尾气中 NO 对低温等离子体去除 PM 的影响

高尔豪^{1,2}, 李 宁^{1,2}, 李 星³, 姚水良^{1,2}

(1. 常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 石油和化工行业先进等离子体催化技术工程实验室, 江苏 常州 213164; 3. 浙江工商大学 环境科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 采用介质阻挡放电净化柴油车尾气颗粒物 (PM), 在不同反应温度、水蒸气含量、氧气体积分数条件下研究了尾气中 NO 对 PM 去除效率的影响。结果表明, NO 体积分数在 $0\sim 1.5\times 10^{-4}$ 时, 可以提高 PM 的去除效率, 而当 NO 体积分数达 2.0×10^{-4} 时, 则会对 PM 去除有一定抑制作用。随着反应温度的升高, PM 去除效率和转化率先升高后降低, 在 200 ℃ 时最高可达 3.16 g/(kW·h) 和 66.51%。与此同时, NO 可使 PM 氧化的活化能降至 30.54 kJ/mol。尾气中水蒸气的增加会降低 PM 的去除效率, 推测 H₂O 能抑制 O 和 O₃ 的生成。当 O₂ 体积分数从 5% 增加到 20% 时, PM 去除效率增加。

关键词: 柴油车尾气; PM; NO; 等离子体氧化

中图分类号: X 511

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)06-0020-07

Effects of NO in Diesel Vehicle Exhaust on PM Removal Using Non-Thermal Plasma

GAO Erhao^{1,2}, LI Ning^{1,2}, LI Xing³, YAO Shuiliang^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Advanced Plasma Catalysis Engineering Laboratory for China Petrochemical Industry, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Dielectric barrier discharge was used to remove diesel vehicle exhaust particulate matter (PM). The effect of NO on PM removal efficiency was studied under different reaction temperatures, water vapor contents, and oxygen volume fractions. The results showed that when the volume fraction of NO was in the range of $0\sim 1.5\times 10^{-4}$, the removal efficiency of PM can be improved, while when the volume fraction of NO reached 2.0×10^{-4} , it will inhibit the removal of PM. With the increase

收稿日期: 2022-04-08。

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20210857); 常州大学科研启动基金资助项目(ZMF21020016)。

作者简介: 高尔豪(1993—), 男, 湖北孝感人, 博士, 讲师。通信联系人: 姚水良(1963—), E-mail: yaos@cczu.edu.cn

引用本文: 高尔豪, 李宁, 李星, 等. 柴油车尾气中 NO 对低温等离子体去除 PM 的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(6): 20-26.

of reaction temperature, PM removal efficiency and conversion increased first and then decreased, up to 3.16 g/(kW · h) and 66.51% at 200 °C. At the same time, NO reduced the activation energy of PM oxidation to 30.54 kJ/mol. The increase of water vapor in the exhaust gas will reduce the removal efficiency of PM, which may be due to the inhibition of H₂O on O and O₃ formation. The PM removal efficiency increases when O₂ volume fraction increasing from 5% to 20%.

Key words: diesel vehicle exhaust; PM; NO; plasma oxidation

柴油车尾气颗粒物 (PM) 对人体健康存在严重危害。PM 主要含有炭黑和各类可溶性有机物, 国际癌症研究机构 (IARC) 将它归为第一类致癌物质^[1]。目前 PM 主要采用柴油氧化催化 (DOC) 与柴油颗粒过滤器 (DPF) 的组合技术来去除^[2]。由于柴油发动机排气温度较低, DOC 难以完全氧化去除 PM, 还易将尾气中的 SO₂ 氧化为 SO₃, 并进一步生成硫酸盐, 最终导致 DOC 催化剂活性位点被覆盖而失活^[3]。此外, 长时间运行易使 PM 在 DPF 内沉积, 需对 DPF 定期再生^[4]。随着柴油车尾气排放标准愈加严格, 亟需研究开发新型的柴油车尾气 PM 控制技术。

低温等离子体技术由于具有操作简单、不受柴油中含硫量的影响、无需改变柴油车发动机等优点, 将其应用于柴油车尾气 PM 去除近年来得到了广泛关注^[5-6]。等离子体放电可以促使 PM 在电极表面沉积, 沉积的 PM 被放电产生的氧原子、羟基等活性基团氧化为 CO₂, 达到去除的目的。课题组之前的研究发现, 利用介质阻挡放电 (DBD) 可以获得 93% 的 PM 去除率^[7], 并探究了低温等离子体氧化去除 PM 的能效极限, 结果显示其去除效率可达到 5 g/(kW · h)^[8]。BABAIE 等^[9]研究也表明通过提高放电能量密度, 可使 PM 去除率提高至接近 100%。以上结果说明, 低温等离子体技术应用于柴油机尾气 PM 净化具有较好的应用潜力。

据报道, NO 含量、反应温度、氧气体积分数、气体流速等柴油车尾气条件对等离子体氧化去除 PM 有非常重要的影响^[10]。柴油车尾气中往往含有一定体积分数的 NO, 然而, 关于 PM 去除效率与 NO 含量、以及 NO 存在时 PM 去除效率与各种尾气条件之间关系的研究较少^[11]。文章旨在研究不同反应温度、水蒸气含量、氧气体积分数条件下, NO 对 DBD 去除 PM 的影响规律。

1 实验装置

实验装置如图 1 所示, 主要包括气体流量控制系统、反应系统、放电系统和分析系统 4 个部分。

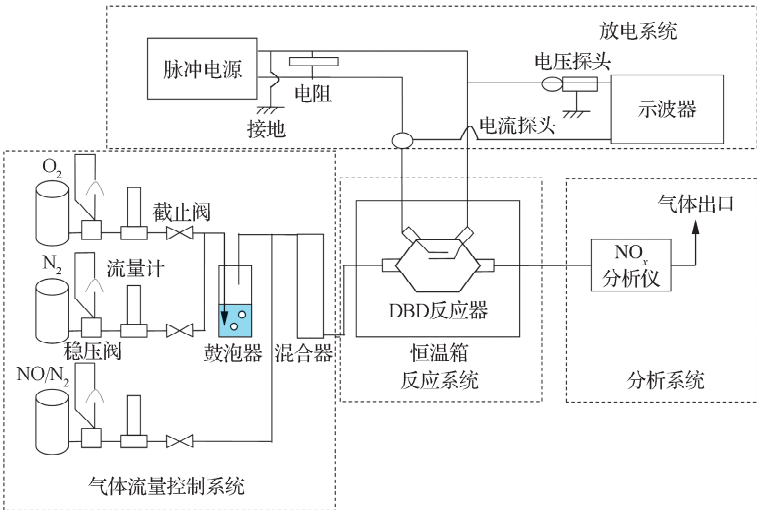


图 1 等离子体去除 PM 实验装置图

Fig.1 Experimental set-up of PM removal using plasma

气体流量控制系统包括水蒸气鼓泡器、O₂钢瓶、N₂钢瓶、质量流量计等。模拟尾气的总流量为 1.0 L/min, 分别由 NO, O₂, N₂按一定比例组成。通过鼓泡器向模拟尾气中加入水蒸气, 混合气进入反应系统 DBD 反应器, 最后经 NO_x 分析仪测定 NO 体积分数后排出。放电系统包括脉冲电源(DP-12K5-SCR, Peec, 日本), 放电电压/电流测量系统。放电电压和接地电极电流的波形分别采用电压探头(P6015A, 泰克, 美国)、电流探头(TCP0030, 泰克, 美国)和示波器(DPO 3034, 泰克, 美国)来测量并保存数据用于放电功率计算。

图 2 为 DBD 反应器的结构示意图。反应器的基本结构由不锈钢电极板、诱导体(铝板), PM 涂层(长×宽为 89 mm×95 mm)和放电空间(绝缘垫片)组成。图 3 是 DBD 反应器的截面图, 其中氧化铝板长×宽×高为 115 mm×115 mm×1.0 mm, 氧化铝垫片长×宽×高为 115 mm×10 mm×0.5 mm 和不锈钢电极板长×宽×高为 90 mm×96 mm×0.35 mm。氧化铝垫片被氧化铝板和不锈钢电极板紧紧夹着, 氧化铝垫片放在间隙为 0.5 mm 的氧化铝板之间, 形成长×宽×高为 90 mm×96 mm×0.5 mm 的放电间隔空间。

使用式(1)计算在一个脉冲放电周期内, 从脉冲电源到 DBD 反应器的能量注入 P_a , 单位 J。

$$P_a = \sum_i \left(\frac{V_{i+1} + V_i}{2} \right) \left(\frac{I_{i+1} + I_i}{2} \right) (t_{i+1} - t_i) \quad (1)$$

$$P = \frac{P_a \times f}{1\ 000} \quad (2)$$

式中: V_i 和 V_{i+1} 分别为时间 t_i 和 t_{i+1} (单位 s) 时的放电电压, V; I_i 和 I_{i+1} 分别为时间 t_i 和 t_{i+1} 时的放电电流, A; P 为放电功率, kW; f 为脉冲频率, Hz。不同时间上的放电电压和电流的数据序列来自放电电压和电流波形。

将 PM 均匀涂覆在氧化铝板表面, 用天平称量放电前后氧化铝板质量的变化。据此, PM 的去除效率 (E) 由式(3)计算

$$E = W / (P \times t) \quad (3)$$

式中: E 为 PM 去除效率, g/(kW·h); W 为 PM 去除量, g; P 为放电功率, kW; t 为总放电时间, h。

PM 转化率 X (%) 用式(4)计算

$$X = W / m \quad (4)$$

式中 m 为 PM 的初始涂覆质量, $m=10$ mg。

2 结果与分析

2.1 放电特性

单脉冲放电电压和电流的典型波形如图 4 所示, 电压由正脉冲和负脉冲组成, 脉冲的峰值电压为

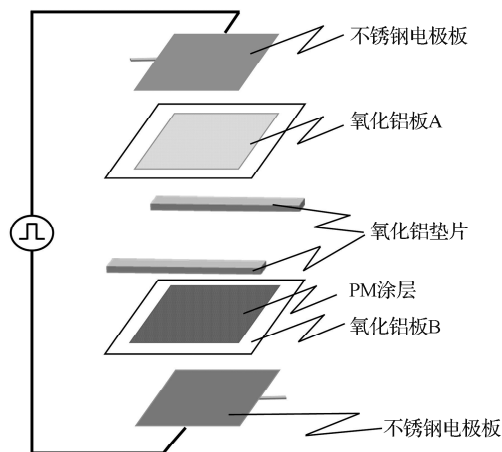


图 2 DBD 反应器结构图

Fig.2 Structure diagram of DBD reactor

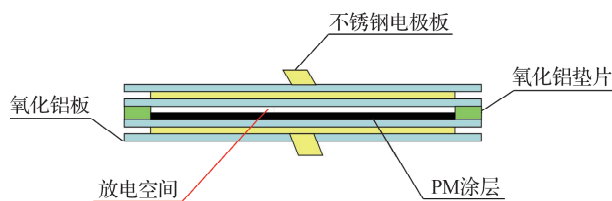


图 3 DBD 反应器横截面

Fig.3 Cross section of DBD reactor

7.19 kV。电流波形在电压脉冲的上升阶段显示一个尖锐的正峰,在电压脉冲的下降阶段显示一个尖锐的负峰。放电电流的峰值分别为 1.29, −2.01 A。实验中每个工况的放电频率为 305 Hz 左右,放电功率为 4.21 W 左右,放电时间为 0.5 h。

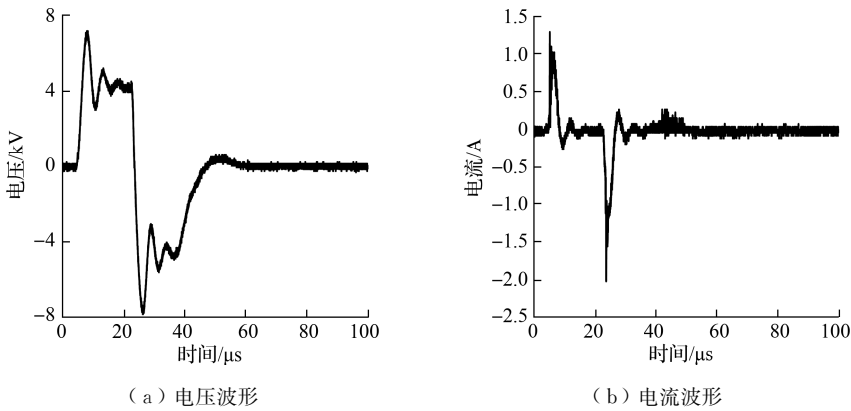


图 4 单脉冲放电时间内的放电电压波形和电流波形

Fig.4 Waveforms of discharge voltage and current during a single pulse discharge

2.2 NO 体积分数对等离子体去除 PM 的影响

图 5 显示了 NO 体积分数对 PM 去除效率的影响。反应条件为:反应温度 200 ℃,体积分数 20% O₂, 0~2.0×10⁻⁴ NO, N₂ 为平衡气,放电时间 0.5 h。在无 NO 的条件下,PM 去除效率为 2.02 g/(kW·h)。当混合气体中的 NO 体积分数为 0.5×10⁻⁴, 1.0×10⁻⁴, 1.5×10⁻⁴, 2.0×10⁻⁴ 时,PM 去除效率分别为 2.74, 3.16, 2.36, 1.52 g/(kW·h)。当 NO 的体积分数低于 1.0×10⁻⁴ 时,PM 去除效率随 NO 体积分数的增加而增加,这表明 NO 在一定范围内对等离子体去除 PM 具有促进作用。但是,当 NO 体积分数高于 1.0×10⁻⁴ 时,NO 对 PM 去除的促进作用降低。当 NO 体积分数为 2.0×10⁻⁴ 时,NO 对 PM 去除有抑制作用。

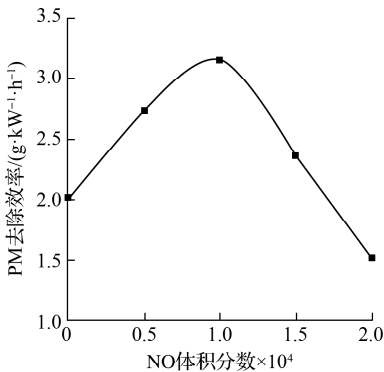
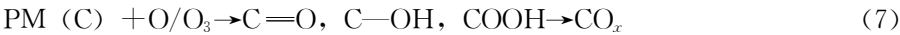


图 5 NO 体积分数对等离子体净化 PM 的影响

Fig.5 Effect of NO volume fraction on PM removal using plasma

一般认为,NO 存在条件下等离子体放电氧化去除 PM 的机理为^[12]



放电产生的 O 与生成的 O₃ 可直接与 PM 反应,破坏 PM 中主要物质炭黑的 C—C 键,并生成 C=O, C—OH, COOH 等基团,最终氧化为 CO_x (反应式 (5) ~ 反应式 (7))。而在 NO 存在的条件下,随着 NO 体积分数增加,由 O₂ 分解产生的活性氧与 NO 分子发生反应的机会增加,促进了

NO_2 的生成。而 NO_2 也可能促进 PM 氧化 (反应式 (8)、式 (9))。因此, 适量的 NO 可以有效地促进等离子体去除 PM 的效率。但当 NO 增加到一定体积分数时, PM 去除效率会出现降低。推测可能是由于 NO 的存在消耗了大量 O 原子生成 NO_2 , NO_2 又和 O_3 反应生成 NO 和 O_2 (反应式 (10)), 从而导致与 PM 直接反应的 O 原子数量变少, 降低了其去除效率。图 6 为不同 NO 体积分数下放电前后氧化铝板照片, 当 NO 体积分数为 1.0×10^{-4} 时, 放电后氧化铝板黑色 PM 聚集区域整体上最少 (图 6 (d)), 颜色也更浅, 这与在该体积分数下 PM 去除率最高对应。

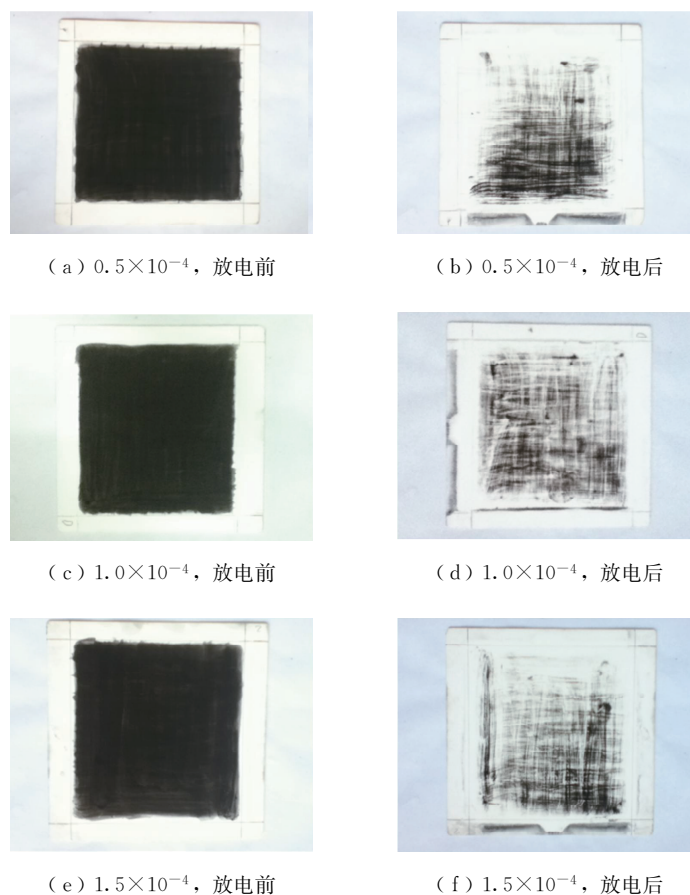


图 6 不同 NO 体积分数放电前后氧化铝板照片

Fig.6 Aluminum oxide plates before and after discharge under different NO volume fraction

2.3 温度对等离子去除 PM 效率的影响

研究了反应温度 ($100 \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) 对等离子体去除 PM 效率及转化率的影响 (图 7)。实验中放电时间控制为 0.5 h, 电压峰值为 $7.00 \sim 7.50\text{ kV}$, 脉冲频率为 $290 \sim 310\text{ Hz}$, 放电功率为 $3.9 \sim 4.5\text{ W}$ 。模拟尾气的组成为: $20\% \text{ O}_2$, $1.0 \times 10^{-4} \text{ NO}$, N_2 平衡。可见 PM 去除效率随反应温度的升高而增加, 且在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到峰值, 这是由于在一定范围内温度升高会加快颗粒物质 (主要成分为炭黑) 的氧化速度。当温度为 $100, 150, 200, 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PM 的去除效率分别为 $0.84, 1.22, 3.16, 3.09\text{ g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$, PM 转化率分别为 $16.62\%, 60.42\%, 66.51\%, 61.93\%$ 。

PM 氧化的表观活化能由 Arrhenius 方程计算所得^[13], 在 NO 存在时, 活化能为 30.54 kJ/mol (图 8), 显著低于相关文献报道的碳氧化活化能 112.8 kJ/mol ^[14]。这表明在本实验反应温度范围内, NO 存在可大幅降低 PM 氧化的活化能。

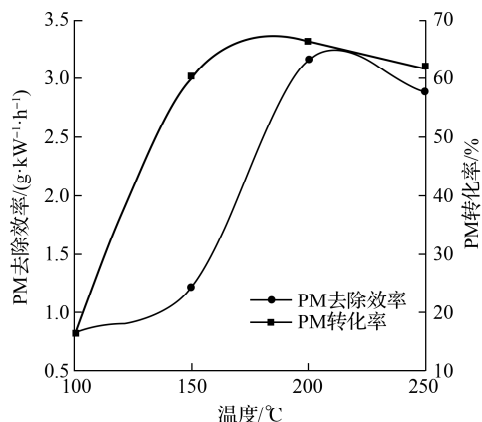


图 7 温度对 PM 去除效率和转化率的影响

Fig.7 Effect of temperature on PM removal efficiency and conversion rate

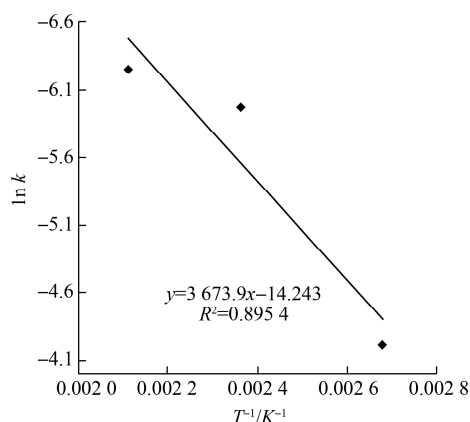


图 8 等离子体氧化 PM 的 Arrhenius 图

Fig.8 Arrhenius plot of PM oxidation using plasma

2.4 水蒸气对等离子去除 PM 效率的影响

实验使用鼓泡器将水蒸气加入到反应器中,研究了水蒸气对 PM 去除效率的影响。反应条件为:反应温度 200 °C, O_2 体积分数 20%, NO 体积分数 1.0×10^{-4} , N_2 平衡。如图 9 所示,在无水蒸气的条件下,PM 去除效率为 3.16 g/(kW·h)。当饱和水蒸气加入后,PM 去除效率为 2.70 g/(kW·h)。这表明,NO 存在时尾气中的水蒸气对 PM 去除效率具有一定抑制作用。推测原因可能是 H_2O 抑制了放电产物 O 和 O_3 的产生,导致与 PM 发生反应的 O 和 O_3 量减少。

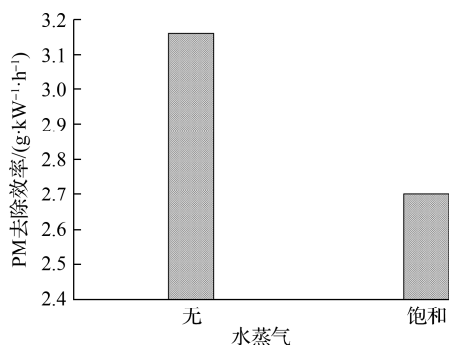


图 9 水蒸气对等离子去除 PM 效率的影响

Fig.9 Effect of watervapor on PM removal efficiency using plasma

2.5 氧气体积分数对等离子去除 PM 效率的影响

PM 去除效率随 O_2 体积分数变化的结果如图 10 所示。反应条件为:反应温度 200 °C, NO 体积分数 1.0×10^{-4} , N_2 平衡,放电时间 0.5 h。当 O_2 体积分数为 5%, 10%, 15%, 20% 时,PM 去除效率分别为 2.42, 2.50, 2.60, 3.16 g/(kW·h)。结果表明,NO 存在时 PM 的去除效率随着 O_2 体积分数的增加而增加,这是因为 O_2 体积分数增加可产生更多活性氧 ($O_2 + e \rightarrow 2O$),它们会进一步与 PM 反应形成 CO_x ($PM + O \rightarrow CO, CO_2$)^[15]。

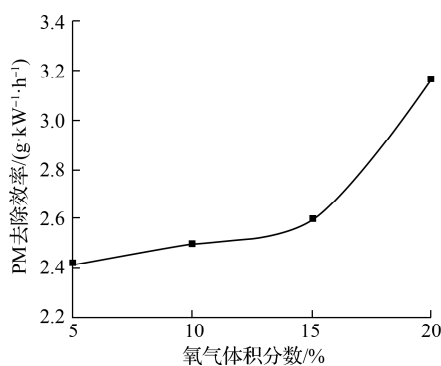


图 10 氧气体积分数对等离子去除 PM 效率的影响

Fig.10 Effect of O_2 volume fraction on PM removal efficiency using plasma

3 结 论

研究了 NO 体积分数对等离子放电去除 PM 效率的影响,并探索了 NO 体积分数为 1.0×10^{-4} 时,

反应温度、水蒸气含量、氧气体积分数对去除效率的影响。当 NO 体积分数在 $0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ 时, NO 体积分数增加对 PM 去除具有一定的促进作用。NO 体积分数为 1.0×10^{-4} 时, PM 去除效率最高达 $3.16 \text{ g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。在 NO 存在的条件下, 随着反应温度的升高, PM 去除效率提高, 随后逐渐趋于稳定。在 NO 存在下, 水蒸气对 PM 的去除具有一定抑制作用。当 O_2 体积分数为 $5\% \sim 20\%$ 时, PM 去除效率随 O_2 体积分数的增加而增加。

参考文献:

- [1] BURNETT R, CHEN H, SZYSZKOWICZ M, et al. Global estimates of mortality associated with long-term exposure to outdoor fine particulate matter[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(38): 9592-9597.
- [2] 李晓丽, 戴培赞, 张吉亮, 等. 柴油机颗粒物的形成、危害及其控制方法[J]. *机电设备*, 2018, 35(4): 6-15.
- [3] ZHU L, CHEUNG C S, ZHANG W G, et al. Effects of ethanol-biodiesel blends and diesel oxidation catalyst (DOC) on particulate and unregulated emissions[J]. *Fuel*, 2013, 113: 690-696.
- [4] 帅石金, 唐韬, 赵彦光, 等. 柴油车排放法规及后处理技术的现状与展望[J]. *汽车安全与节能学报*, 2012, 3(3): 200-217.
- [5] GHOSH N K, SAADEH C K, HOWARD A D, et al. Particle pollution with $\text{PM}_{2.5}$, reduction of indoor aeroallergen and overall particle count using AHPCO and plasma hybrid technology for air purification[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2019, 143(2): AB74.
- [6] GINER I, MAXISCH M, KUNZE C, et al. Combined *in situ* PM-IRRAS/QCM studies of water adsorption on plasma modified aluminum oxide/aluminum substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 145-153.
- [7] 姚水良, 赵一帆, 张媛, 等. 多层介质阻挡放电处理柴油机尾气颗粒物[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2015, 49(1): 157-161.
- [8] OKUMOTO M, YAO S, MADOKORO K, et al. A novel high-voltage power generator for diesel exhaust gas treatment[M]//Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics. Amsterdam: Elsevier, 2005: 291-295.
- [9] 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.
- [10] KHALID A. Effect of ambient temperature and oxygen concentration on ignition and combustion process of diesel spray[J]. *Asian Journal of Scientific Research*, 2013, 6(3): 434-444.
- [11] 李翔, 杨冬霞, 常仕英, 等. 轻型柴油机尾气排放后处理技术进展[J]. *贵金属*, 2015, 36(2): 70-76.
- [12] LU H, YAO X L, LI J, et al. Mechanism on the plasma-catalytic oxidation of graphitic carbon over $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by *in situ* plasma DRIFTS-mass spectrometer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122730.
- [13] LO I H, TZELEPI A, PATTERSON E A, et al. A study of the relationship between microstructure and oxidation effects in nuclear graphite at very high temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 501: 361-370.
- [14] 杜翰斌. 柴油机 SCR 系统性能影响因素的模拟研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [15] BALAT-PICHELIN M, BÉCHE E. Atomic oxygen recombination on the ODS PM 1000 at high temperature under air plasma[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(16): 4906-4914.

(责任编辑:谭晓荷)