

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2016.04.003

低温等离子体处理柴油机尾气的研究进展

陈思乐, 许桂敏, 穆海宝, 张冠军

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 柴油机由于具有较高的热效率和输出功率,以及良好的耐久性和燃油经济性,已经越来越多的被用于汽车、商务车、卡车以及各类重型交通工具中。柴油机相比汽油机有更低的碳排放,然而,柴油机尾气中却含有大量的 NO_x 和PM等污染物,随着环保要求的日益严格,如何全面的治理柴油机尾气中的污染物,成为当今研究的热点。文中分析了柴油机尾气污染物的成分及其特点,介绍了常规的柴油机尾气后处理系统及其存在的问题,最后详细阐述了应用低温等离子体技术辅助治理柴油机尾气的方法及其研究进展,并提出了一种应用等离子体技术治理柴油机尾气排放的推荐方案。

关键词: 低温等离子体; 柴油机尾气; 后处理技术; PM; NO_x

Research Progress in Treatment of Diesel Engine Exhaust by Non-thermal Plasmas

CHEN Sile, XU Guimin, MU Haibao, ZHANG Guanjun

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Diesel engines are more and more widely used in automobiles, MPVs, trucks and heavy-duty vehicles as a result of their high efficiency, high output power, excellent durability and low fuel cost. Compared with gasoline engines, diesel engines have a property of lower carbon emissions. However, diesel engine exhaust contains large amounts of nitrogen oxides(NO_x), particulate matter (PM) and so on. With the stricter regulations on environmental protection, how to totally control diesel exhaust pollutants has become a research hotspot nowadays. In this paper, the composition and characteristics of diesel exhaust pollutants are analysed. Classical diesel exhaust after-treatment systems and their disadvantages are reviewed. The new method to assist diesel exhaust control by non-thermal plasmas and its research progress are discussed in detail. At last, a proposed method to control diesel exhaust emissions is given.

Key words: non-thermal plasma; diesel engine exhaust; after-treatment technology; particulate matter; nitrogen oxides

0 引言

柴油机相比汽油机有更高的热效率和输出功率,良好的耐久性和燃油经济性,已经得到越来越广泛的应用。其中,柴油机在商用车和重型交通工具中的应用最为广泛,在欧美等发达国家,约 90%的

商用车和 100%的重型车都采用了柴油机^[1-2];中国的柴油机生产也保持着快速发展的趋势,2003 年柴油机产量 60 余万台,2006 年柴油机产量达到 154.86 万台,到 2012 年,中国柴油机生产排名前十的企业,全年共生产柴油机 269.22 万台^[3-4]。近年来,大气污染的日益严重,汽车尾气排放在整个大气污染中所占的比例高达 60%~70%,环保部门提出了更

收稿日期:2015-11-19; 修回日期:2015-12-23

基金项目:国家杰出青年科学基金(51125029);国家自然科学基金(51477135,51221005);中央高校基本科研业务费专项资金(xjj2013086);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ7254)。

Project Supported by National Science Fund for Distinguished Young Scholars(51125029), National Natural Science Foundation of China(51477135,51221005), Central University Basic Scientific Research Business Expenses Special Funds(xjj2013086), Project of Natural Science Foundation Research Project of Shaanxi Province(2014JQ7254).

加严格的要求,对汽车尾气排放的控制也面临新的挑战。柴油机相比汽油机有较低的碳排放,但其尾气中含有大量的 NO_x 和PM,据统计,柴油机 NO_x 排放量与汽油机相当,而其PM排放量却是汽油机的几十倍^[9],如何有效地去除柴油机尾气中的 NO_x 和PM是当今研究的热点。

中国沿用了欧洲的排放标准,现在正处于国IV向国V排放标准过渡的阶段。目前,汽油机尾气处理普遍采用三元催化器,取得了良好的效果^[6],而柴油机尾气富含氧气,三元催化器并不适用。柴油机尾气处理主要有机内净化和机外净化两种方法。机内净化是指改善柴油机自身结构和燃烧状态来减少污染物的产生,然而单纯依靠机内净化技术已经不能满足当今严格的排放要求,还必须使用机外净化技术进行污染物的治理。机外净化技术又分为前处理技术和后处理技术,文中主要综述了应用更为广泛的后处理技术。

常规的柴油机尾气后处理技术是采用物理和化学手段去除污染物的方法。物理方法是指用过滤的方法收集PM,如柴油机微粒捕集器(DPF);而化学方法是指添加催化剂,使污染物发生化学反应而去除,如柴油机催化氧化器(DOC)、选择性催化还原器(SCR)等^[7]。常规的后处理技术取得了良好的效果,也是目前最主流的柴油机尾气治理方法,但其仍然存在一些问题,如背压、DPF再生、催化剂硫中毒、轻载和冷启动时处理效率低等^[8],对于未来将要实施的国VI排放标准,常规的方法面临的巨大的压力。近年来,许多研究者提出了应用低温等离子体辅助处理柴油机尾气的新方法,具有处理效果好,无二次污染,可同时处理多种污染物的优点,在柴油机尾气后处理技术中具有广泛的应用前景。应用低温等离子体辅助处理柴油机尾气的方法已经在实验室中取得成功,然而在实际应用中仍然存在一些问题,同时,由于低温等离子体的作用机理尚不明确,反应难以控制,仍然需要进一步的研究。

1 柴油机尾气污染物及其特点

柴油机尾气的主要成分是 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 O_2 和各类污染物,其组成见图1,而这些污染物中,主要成分是 NO_x 和PM,也含有一定量的CO和HC,此外,还有少量的硫化物等^[9]。

NO_x 是氮氧化物的总称,也是柴油机尾气中最主要的成分,其含量超过污染物总量的50%^[7]。 NO_x 包括NO和 NO_2 ,在柴油机尾气中,NO占 NO_x 的绝大部分,超过90%。 NO_x 的产生与柴油机的工作原理

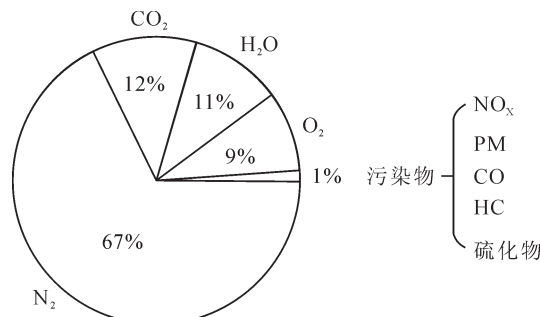


图1 柴油机尾气的组成

Fig. 1 Compositions of diesel exhaust gas

有关,柴油机依靠压缩空气升温,使燃料达到着火点从而燃烧,汽缸中的温度达到1600℃以上,在这种高温下, N_2 和 O_2 发生反应,产生 NO_x 。温度、氧含量和反应时间是影响 NO_x 生成的3大要素,3者缺一就能抑制 NO_x 的生成^[10]。 NO_x 会导致酸雨的形成,生态系统富营养化,光化学烟雾的形成等,对环境造成很大的污染^[11],同时 NO_x 也是一种有毒的化学物质,可能引起人体肺部和呼吸系统疾病,危害人类健康。

PM是柴油机尾气中第2大污染物,是由未完全燃烧的燃料和润滑油通过成核作用聚集产生的,主要成分是碳烟,占PM总量的50%以上,同时,PM中还含有硫酸盐、可溶性有机成分(SOF)和水^[12-13]。改善柴油机的燃烧状况可以减少PM的生成,但与此同时,势必会增加 NO_x 的生成量,因此,PM和 NO_x 的产生是柴油机尾气治理中的一个矛盾,如何将PM和 NO_x 有效地联合治理是当今研究的一个难题。PM同样给环境和人类健康造成了巨大的影响,PM会导致空气污染,水污染,土壤污染的,平时所说的“雾霾”就是由PM在空气中形成气溶胶产生的,当人体吸入过量的PM时,可能引起哮喘、肺癌和心血管疾病^[14-15]。

CO是燃料燃烧过程中生成的中间产物,由于燃烧不充分,燃料没有被完全氧化成 CO_2 ,而生成了CO。CO的生成量取决于空燃比,当空燃比小于1时,将生成大量的CO。因此,当汽车启动和持续加速等供油量大的时候,CO生成量也大。由于柴油机一般处于稀薄燃烧的状态,通常空燃比大于1,因此柴油机尾气中CO含量较少。CO是一种无色无味的气体,易于血红蛋白结合,造成人体缺氧,即所谓的CO中毒。

HC是未燃碳氢的总称,柴油机尾气中的HC种类非常丰富,含有各类烷烃、烯烃和芳香烃等。HC也是由未完全燃烧的燃料形成的。在汽缸的边缘,温度要比汽缸中心低,燃烧时由于温度不足,造成燃料未完全燃烧^[12,16]。柴油机尾气中的HC含量也较少,通常在轻载的时候产生。吸入HC可能导致呼吸系统

疾病和癌变,同时,HC也会造成严重的温室效应。

2 柴油机尾气治理常规方法

柴油机尾气治理常规方法较多,文中主要介绍几种应用较多的排气后处理技术。常规方法在治理柴油机尾气上取得了良好的效果,但是也存在其固有的不足和缺陷。随着排放标准的进一步严格,常规方法面临着巨大的挑战。

2.1 DOC 系统

DOC系统是柴油机氧化催化器,其主要作用是将HC和CO氧化,生成 H_2O 和 CO_2 。同时,DOC也可以将NO氧化成 NO_2 , NO_2 的存在可以提高DOC系统下游的DPF系统和SCR系统的效率,DOC系统中的主要化学反应如下^[17]:



这些反应是在催化剂的辅助下进行的,DOC系统使用的催化剂一般为贵金属催化剂,如铂Pt、钯Pd等。由于催化剂促进化学反应的进行需要一定的活化温度,因此,温度成为影响DOC系统效率最重要的因素,一般情况下,DOC系统需要配备加热的装置,DOC系统的一般结构见图2。

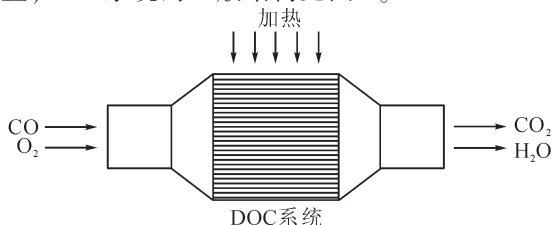


图2 DOC系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of diesel oxidation catalyst system

DOC系统通常由壳体、减震层、载体和催化剂4部分构成。载体一般为陶瓷或金属构成的蜂窝状结构,催化剂就附着在载体表面的涂层中,组成DOC系统的核心部分。DOC系统处理柴油机尾气中的CO和HC有良好的效果,去除效率一般可以达到60%~90%。

然而,贵金属催化剂对硫的抗性差,使DOC系统的成本较高;同时,DOC系统对温度的依赖性,使得DOC系统在汽车冷启动、怠速和制动的工况下处理效率低下。

2.2 DPF 系统

DPF系统是柴油机微粒捕集器,主要通过物理过滤作用来去除柴油机尾气中的PM,一般位于DOC系统的下游。DPF系统也是蜂窝状结构,其材

料一般为堇青石或者SiC,与DOC系统不同的是,气体入口的网格在对应的出口处都被封死,从而气体必须经过容器壁,再从其他的网格排出,容器壁上设置了许多小孔,而过滤作用就发生在容器壁上,这种结构也称为壁流式结构,见图3。

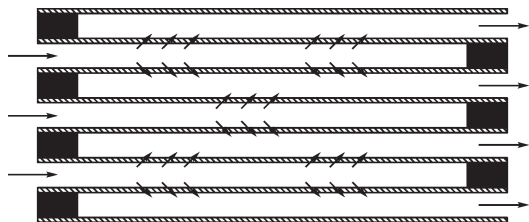


图3 DPF系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of diesel particulate matter system

DPF系统去除PM的效率很高,一般都在80%以上,甚至可达到100%。然而,DPF系统会产生背压,使柴油机燃油消耗增大,效率降低;其次,当DPF系统过滤PM达到一定量时,颗粒物使小孔堵塞,效率下降。因此,DPF系统如何可靠的再生是技术上的一个难题。

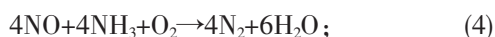
通常来说,DPF系统有主动再生和被动再生两种方法。主动再生是通过注入燃油并加热,使积累的微粒燃烧以去除,或者是通过使用燃油添加剂,使微粒起燃温度下降再加以燃烧去除的方法。被动再生是指添加催化剂,促使微粒在柴油机正常运行情况下自发燃烧的方法,在这个过程中, NO_2 的存在能促进微粒的氧化,提高被动再生的效率^[18],也有一些研究者针对这个原理,提出了在DPF系统的基础上,利用 NO_2 对微粒进行持续氧化的CRT(continuously regeneration trap)技术^[19-20]。

2.3 SCR 系统

SCR系统是选择性催化还原器,用来处理柴油机尾气中的 NO_x ,将其还原为无害的 N_2 排放。除了SCR系统以外,还有EGR(exhaust gas recirculation)系统,LNT(lean NO_x trap)系统等^[7,21-22],都可以用来处理 NO_x 。目前国内最主流的处理 NO_x 的方法是SCR系统。

SCR系统处理 NO_x 需要添加还原剂,根据还原剂的不同,SCR系统可以分为HC-SCR系统和 NH_3 -SCR系统两种,这里主要介绍应用更为广泛的 NH_3 -SCR系统。由于 NH_3 本身有毒,而且为了防止 NH_3 在排气管中燃烧甚至爆炸,一般采用质量分数为33%的尿素和质量分数为67%的水形成尿素水溶液作为 NH_3 源^[23]。SCR系统工作时,通过一个喷头将尿素溶液注入排气管,尿素在热分解和水解作用下

生成 NH_3 , 并与 NO_x 发生还原反应, 其主要反应如下:



式(4)~(6)的反应速率大小为(5)>(4)>(6)。资料表明, 当 NO 和 NO_2 的比值为 1:1 时, 式(5)是最主要发生的反应, 此时 SCR 系统有着最高的效率^[24-26]。SCR 系统一般位于后处理系统的最末端, 其基本结构见图 4。

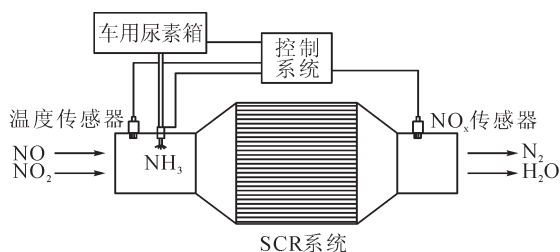


图 4 SCR 系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of selective catalytic reduction system

SCR 系统也需要催化剂的辅助, 其催化剂种类多样, 一般以沸石为载体, 如 Fe-ZSM5 , Cu-ZSM5 等, 或者以金属氧化物为载体, 如 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ 等。SCR 系统也需要适宜的反应温度, 一般在 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 使 NO_x 转化率最高的温度在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[27], 若温度低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 可能使尿素溶液的分解反应进行不彻底, 生成双缩脲、异氰酸等副产物积累在排气管中; 若温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 则可能造成 NH_3 在与 NO_x 反应之前发生燃烧。因此, 尿素溶液的注入需要精密的控制, 一般来说, 当排气管内尾气温度达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 喷头才启动, 注入尿素溶液。同时, 尿素溶液喷射的质量, 其雾化程度等因素, 都会直接影响到 SCR 系统对 NO_x 的转化率, 此外, SCR 系统还应设有防止 NH_3 泄露的措施。在适宜的条件下, SCR 系统处理 NO_x 的效率在 90% 以上。

3 低温等离子体技术辅助治理柴油机尾气的研究进展

等离子体是由部分被电离的原子或原子团形成的电子、正负离子组成的离子化气体状物质, 被认为是物质的第四态。低温等离子体一般是指非平衡态等离子体, 即电子温度低于 10^4 K , 而重粒子温度接近室温的等离子体。低温等离子体内部富含大量活性粒子, 如高能电子、激发态的原子和自由基等, 具有极高的化学反应活性, 易于和处理对象发生复杂的化学反应。

由于这个性质, 低温等离子体被广泛应用在电气、生物、医学、电子、材料、能源、化工、环保和军事

等多个领域。近年来, 越来越多的研究者将低温等离子体技术应用在了柴油机尾气治理方面。由于低温等离子体可以同时处理多种污染物, 无二次污染, 适应性强的特点, 在治理柴油机尾气方面具有广泛的应用前景。

3.1 低温等离子体去除 CO 、 HC

气体放电是产生低温等离子体的主要途径, 常用的放电方式为电晕放电和介质阻挡放电。由于空气处于氧化氛围, 放电等离子体内部电离产生的自由基大多具有强氧化性, 如 OH 、 O 自由基、 O_3 等, 易于和 CO 、 HC 发生反应, 将其氧化为 CO_2 和 H_2O 。这个原理早已应用在工业废气的治理中, 应用低温等离子体处理甲醛、苯等工业废气达到了良好的效果。在柴油机尾气治理方面, 也有许多学者进行了研究, 刘立东等应用介质阻挡放电, 研究了不同工况和电压等级下, 低温等离子体对柴油机尾气的净化效果, 其中 HC 总量净化效果最高可达 83%^[28]。蔡忆昔等应用介质阻挡放电, 针对柴油机尾气中的芳香烃进行处理, 研究了柴油机不同负荷下的净化效果, 对不同类型的芳香烃净化效果也不同, 最高可达 78.63%^[29]。

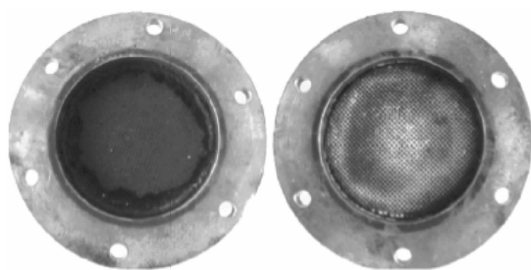
相比于 DOC 系统, 低温等离子体技术处理 CO 、 HC 无需加热和贵金属催化剂, 不存在硫中毒的问题, 有较好的去除效果, 结构更为简单。由于 CO 和 HC 在柴油机尾气中含量相对较少, 因此研究者们更为关注的问题是应用低温等离子体处理 PM 和 NO_x 。

3.2 低温等离子体去除 PM

早期应用低温等离子体去除 PM 主要依据的是静电集尘的原理, 即通过放电使颗粒物荷电, 并在静电力的作用下将其收集的方法。曾科等设计了一种脉冲电晕放电捕集 PM 的装置, 研究了不同工况、电压等级和脉冲频率下的 PM 捕集率, 一般可以达到 60%~90%, 并认为电压的峰值和脉冲的频率是影响 PM 捕集率的主要因素; 同时, 还设计了一种用于低温等离子体反应器的再生机构, 设置一个电晕线清洁环, 并通过气路的调整使清洁环运动从而清除电晕线上聚集的颗粒^[30]。

这种方法能将 PM 收集起来, 却不能直接去除 PM 。随后, 研究者们开始进行低温等离子体直接将 PM 焚化的研究。为了使低温等离子体能更好地去除 PM , 需要加强放电的能量。王攀设计了一种管状介质阻挡放电反应器用以处理 PM , 放电功率 360 W, 研究了不同转速和负荷下 PM 净化效率, 可达 60%, 同时给出了等离子体作用前后的反应器对比照片: 在等离子体反应器内集满了黑色的 PM 颗粒, 通电 5 min 后, 放电覆盖的区域内黑色颗粒明显被清除^[22]。

M. Okubo 等提出了一种低温等离子体结合 DPF 系统处理 PM 的新思路,通过放电等离子体生成 O_3 并将其注入排气管,使 O_3 在 DPF 系统内与 PM 发生反应并将其去除。这是一种将放电区域和工作区域分开的方法,安全性和可靠性更高,但是装置体积也更大。文中未给出具体的处理效率,但是给出了在 380 W 的放电功率下,反应 47 min 可以使积累的 PM 质量减少 1.87 g,从处理效果对比照片来看,DPF 系统上积累的 PM 基本得到清除,见图 5^[8]。



(a)处理前

(b)处理后

图5 低温等离子体处理前后 DPF 系统的照片

Fig. 5 Photos of DPF systems before and after treatment by non-thermal plasmas

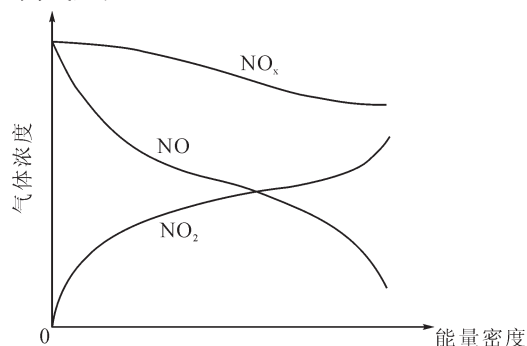
而近几年应用低温等离子体去除 PM 研究的新进展集中在机理性的研究,以及工程实用化的研究两方面。一方面,M. Babaie 等对低温等离子体处理 PM 的机理进行了更为细致的研究:用脉冲介质阻挡放电处理 PM,并在处理前后对 PM 的质量和不同直径下的数量分布进行了检测,结果表明,低温等离子体对 PM 的吸附和氧化分解作用同时存在,电压高低是影响 PM 去除效率的重要因素。电压过低时,放电能量不足导致 PM 难以分解,而电压过高时,由于高能电子的碰撞作用,使 PM 中直径较大的颗粒被破坏,而形成了更多直径更小的颗粒,虽然 PM 的总体质量下降,但颗粒数更多,仍然具有较大的危害。因此,应用低温等离子体处理 PM 存在一个最优的电压等级^[31]。同时,M. Babaie 还在低温等离子体处理 PM 的实验中,通过对 PM、臭氧和 CO_2 的检测以及它们之间相互关系的研究,认为臭氧在 PM 去除的过程中发挥了重要的作用^[32]。

另一方面,T. Kuwahara 报导了低温等离子体技术在船用柴油机尾气治理方面的半工业规模应用。其开发的后处理系统可以联立净化 PM 和 NO_x ,效率分别达到 95%和 94%^[33],这意味着低温等离子体技术治理柴油机尾气从实验室规模往工业应用又迈进了一大步。

3.3 低温等离子体去除 NO_x

一般认为,单独应用低温等离子体是不能完全去除 NO_x 的,原因是空气中含有大量的氧气,如前

所述,等离子体中的活性成分大多具有强氧化性,而想要将 NO_x 转化成无害的 N_2 ,必须要有还原剂、催化剂的存在。在足够大的放电功率下,单独应用低温等离子体技术处理柴油机尾气中的 NO_x ,可以将 NO_x 中的 NO 大量氧化成 NO_2 ,而 NO_x 总量一般下降 20%左右, NO_x 转化率随放电能量密度变化的典型曲线见图 6^[3,30,34]

图6 典型的 NO_x 降解曲线Fig. 6 Typical removal curve of NO_x

尽管如此,M. Okubo 等探究了在贫氧条件下低温等离子体对 NO_x 的净化效果,应用 $BaTiO_3$ 介质小球填充的脉冲介质阻挡放电反应器处理 NO_x 和 N_2 组成的模拟气体,处理 30 min 后, NO_x 总量从 350 $\mu L/L$ 下降至 120 $\mu L/L$,转化率达到 65.7%^[35]。K. Yoshida 根据这个原理研制了一种结合低温等离子体,通过周期性的吸附和解吸附的方法处理 NO_x 的系统,在正常工况下,使用催化剂吸附 NO_x ,达到饱和以后通入 N_2 ,在低温等离子体作用下使 NO_x 解吸附并还原,减小了整套装置的体积^[36]。而最新的研究进展表明,T. Kuwahara 已经将这种周期性吸附—解吸附的方法用于船用柴油机尾气治理的半工业规模应用中,如 3.2 所述,实现了 PM 和 NO_x 联立、高效的净化^[33]。

除了人为控制贫氧环境的方法以外,应用低温等离子体处理 NO_x 的一般思路是结合还原剂和催化剂或者结合 SCR 系统对 NO_x 进行处理。H. Miessner 等设计了一种脉冲介质阻挡放电结合还原剂、催化剂处理 NO_x 的低温等离子体反应器,其结构见图 7^[37]。笔者应用丙烯作为还原剂,研究了不同温度、不同能量密度和各种不同催化剂作用下对 NO_x 的处理效果,结果表明,在还原剂充足,温度为 300 $^{\circ}C$,等离子体能量密度为 13~14 Wh/m^3 ,催化剂为 Al_2O_3 的情况下 NO_x 转化率最高,可达 70%左右。

同时,H. Miessner 等还系统的研究了低温等离子体、还原剂和催化剂之间的相互关系及其对 SCR 系统处理 NO_x 效率的影响,其结论是:当等离子体、还原剂和催化剂同时存在时 SCR 系统处理 NO_x 效

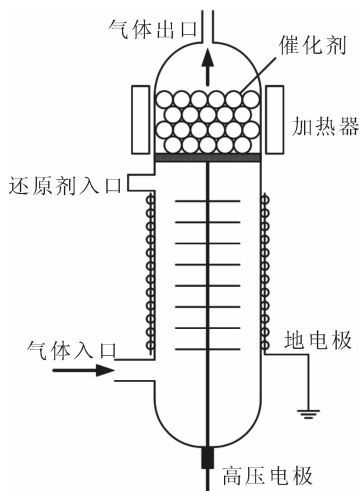


图7 结合还原剂、催化剂的等离子体反应器

Fig. 7 Plasma reactor combined with reduction agents and catalysts

率最高,而低温等离子体的存在可以大幅降低催化剂的活性温度。未应用低温等离子体时,SCR系统在300~350℃左右效率最高,而低温等离子体与催化剂协同作用,可以使SCR系统正常工作的温度降低至100℃^[38]。

近几年应用低温等离子体处理NO_x相关研究的最新进展集中在电气参数对处理效果的优化以及对催化剂的研究上。一方面,S. J. Anaghuzi等系统研究了等离子体发生装置在不同电极形状、电极直径以及电极长度的情况下,对处理效果的影响,并设计了棒形和螺纹形两种电极结构的反应器进行实验。结果表明,螺纹型电极相比棒形电极可以使处理NO_x所需要的功率降低14%^[39]。

另一方面,王攀等应用介质阻挡放电与一种CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃负载型催化剂协同作用,研究了柴油机在不同转速和负荷下对NO_x的转化率,最高可达80%以上^[40]。A. Bhattacharyya等应用铝土矿渣与等离子体联合作用处理NO_x,净化效率可达到90%,并认为铝土矿渣是一种良好的吸附剂和室温下的催化剂,为降低催化剂的成本提供了依据和可能性^[41]。

综上所述,单独使用低温等离子体在氧化性的气体氛围中不能去除NO_x;低温等离子体结合还原剂、催化剂去除NO_x的方法取得了良好的结果,低温等离子体还可以辅助常规SCR系统对NO_x进行处理,并提升其效率。表1给出了常规方法与低温等离子体技术的比较。

4 低温等离子体技术辅助治理柴油机尾气的推荐方案

针对柴油机尾气处理现有的问题以及国家排

表1 各种方法的比较

Table 1 Comparisons of different methods

名称	DOC	DPF	SCR	单纯等离子体
处理对象	CO、HC、NO	PM	NO _x	CO、HC、PM和NO
催化剂	贵金属	无	沸石等多种	无
不适应工况	冷启动、怠速、制动	无	冷启动	无
成本	高	中	高	低

放标准,结合上述分析,这里提出了一种未来治理柴油机尾气排放的推荐方案。整个方案大体可以分为2个阶段。

1)第1阶段针对国IV和国V排放标准,着手解决常规方法在汽车冷启动、怠速和制动等工况下效率低下的问题,其解决方案为引入低温等离子体反应器,在常规方法效率低的工况下使低温等离子体系统工作,而在正常的工况下,仍然应用常规方法进行尾气的处理。由于在低温下SCR系统不工作,但如前所述,在低温的工况下NO_x的生成量也很少,因此弥补了这种情况下低温等离子体技术对NO_x净化能力不足的缺点。在不同工况下,需要引入柴油机的运行信号,如输出功率、转速、温度等,对低温等离子体反应器的供电系统进行负反馈控制。采用这一低温等离子体技术与常规物理化学方法协同作用的方案,可以解决国IV、国V排放标准下存在的问题,达到一个全工况低排放的效果。

2)第2阶段针对国VI排放标准,应用低温等离子体技术与SCR系统相结合进行柴油机尾气的处理,探索低温等离子体替代DOC系统和DPF系统的方法。其中最主要的问题是低温等离子体对PM的处理,这里提出一种收集PM和焚化PM相结合的方法。应用电晕放电的方式,在正常工作时,低温等离子体反应器将PM收集在集尘极上,此时放电能量较低,低温等离子体电源处于一个低输出功率的状态;当工作一段时间之后,PM积累较多,收集效率下降,此时调整电源使其短时间内处于一个高输出功率的状态,利用低温等离子体的放电能量使PM焚化,实现再生。在此基础上结合SCR系统对NO_x的处理,可以实现对柴油机尾气的综合净化,有望达到国VI排放标准,并简化其结构,降低其成本。

5 结论

1)常规的处理柴油机尾气的方法是物理化学方

法,主要有DOC系统、DPF系统和SCR系统等。目前常规的方法面临的主要问题有:催化剂硫中毒、DPF系统再生困难、汽车冷启动、怠速和制动等工况下处理效率低下。低温等离子体技术处理柴油机尾气可以解决这些问题,具有可以同时处理多种污染物、适应性强、无二次污染的优点。

2)应用低温等离子体技术可以实现对CO、HC和PM的净化,并且可以把NO氧化为NO₂,然而,单独应用低温等离子体技术并不能使柴油机尾气中NO_x总量降低,需要结合催化剂和还原剂才能实现对NO_x的净化。一般情况下,更多的是应用低温等离子体技术辅助SCR系统对柴油机尾气进行综合性的处理。

3)低温等离子体技术处理柴油机尾气在实验室中已经取得了良好的效果,但其在实际应用中仍然存在一些问题,还未得以广泛的应用。针对中国现行的国IV、国V以及未来即将实行的国VI排放标准,文中提出了结合柴油机不同工况采用低温等离子体技术治理柴油机尾气排放的推荐方案,有望可以提升处理效果,并能简化现有的后处理系统,降低成本。

参考文献:

- [1] 周玉明. 内燃机废气排放及控制技术[M]. 北京:人民交通出版社,2001.
- [2] COWLAND C, GUTMANN P, HERZOG P L, et al. 美国客用柴油机[J]. 国外内燃机, 2005, 37(2): 1-8.
COWLAND C, GUTMANN P, HERZOG P L, et al. American diesel engines for passengers[J]. Foreign Internal Combustion Engine, 2005, 37(2): 1-8.
- [3] 孙妍, 张冠军, 赵文彬, 等. 低温等离子体处理柴油机尾气中氮氧化物的研究进展[J]. 高压电器, 2003, 39(6): 51-53.
SUN Yan, ZHANG Guanjun, ZHAO Wenbin, et al. Progress in removal of NO_x from diesel engine gas by non-thermal plasma[J]. High Voltage Apparatus, 2003, 39(6): 51-53.
- [4] 庄凤芝. DBD型低温等离子体转化NO_x的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009.
- [5] 于京诺, 王世杰. 柴油机排放控制策略[J]. 中国农机化, 2004(5): 43-45.
YU Jingnuo, WANG Shijie. Emission control strategy used for diesel engines[J]. Chinese Agriculture Mechanization, 2004(5): 43-45.
- [6] RAJANIKANTH B S, RAVI V. Pulsed electrical discharges assisted by dielectric pellets/catalysts for diesel engine exhaust treatment[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2002, 9(4): 616-626.
- [7] RESITOĞLUİA, ALTINISIK K, KESKIN A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust after treatment systems[J]. Clean Technology Environ Policy, 2015(17): 15-27.
- [8] OKUBO M, ARITA N, YAMAMOTO T, et al. Total diesel emission control technology using ozone injection and plasma desorption[J]. Plasma Chem. Plasma Process, 2008 (28): 173-187.
- [9] KHAIR M K, MAJEWSKI W A. Diesel emissions and their control[M]. English: SAE International, 2006.
- [10] 周松, 肖友洪, 朱元清, 等. 内燃机排放与污染控制[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2010.
- [11] GREWE V, DAHLMANN K, MATTHES S, et al. Attributing ozone to NO_x emissions: Implications for climate mitigation measures[J]. Atmos. Environ, 2012(59): 102-107.
- [12] DEMERS D, WALTERS G. Guide to exhaust emission control options[M]. British: BAeSEMA, 1999.
- [13] MARICQ M M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review[J]. Aerosol Science, 2007(38): 1079-1118.
- [14] MICHAEL R A, KLEINMAN M T. Incidence and apparent health significance of brief airborne particle excursions[J]. Aerosol Science Technology, 2000(32): 93-105.
- [15] ENGLERT N. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies[J]. Toxicol Lett, 2004(149): 235-242.
- [16] CORREA S M, ARBILLA G. Carbon only emissions in diesel and biodiesel exhaust[J]. Atmos. Environ, 2008(42): 769-775.
- [17] ZHENG M, BANERJEE S. Diesel oxidation catalyst and particulate filter modeling in active-flow configurations[J]. Appl. Therm. Eng., 2009(29): 3021-3035.
- [18] JOHANSEN K, DAHL S, MOGENSEN G, et al. Novel base metal-palladium catalytic diesel filter coating with NO₂ reducing properties[J]. Society of Automotive Engineers, 2007(1): 19-21.
- [19] ALLANSSON R, BLAKEMAN P G, COOPER B J, et al. The use of the continuously regenerating trap to control particulate emissions: minimizing the impact of sulfur poisoning[J]. Society of Automotive Engineers, 2002(1): 12-17.
- [20] YORK A P E, AHMADINEJAD M, WATLING T C, et al. Modeling of the catalyzed continuously regenerating diesel particulate filter system: model development and passive regeneration studies[J]. Society of Automotive Engineers, 2007(1): 1-15.
- [21] BAUNER D, LAESTADIUS S, IIDA N. Evolving technological systems for diesel engine emission control: balancing GHG and local emissions[J]. Clean Technology Environ Policy, 2009(11): 339-365.
- [22] 王攀. NAPC技术降低柴油机NO_x和PM排放的机理分析及试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009.
- [23] MORENO-TOST R, OLIVEIRA M S, ELICHE-QUESADA D, et al. Evaluation of Cu-PPHs as active catalysts for the SCR process to control NO_x emissions from heavy duty

- diesel vehicles[J]. *Chemosphere*, 2008(72):608-615.
- [24] SLUDER S C, STOREY J, LEWIS S, et al. Low temperature urea decomposition and SCR performance[J]. *SAE Technical Paper*, 2005(1):1-11.
- [25] DEVARAKONDA M, PARKER G, JOHNSON J H, et al. Model-based estimation and control system development in an urea SCR after-treatment system[J]. *SAE World Congress*, 2008(1):13-24.
- [26] SHOST M, NOETZEL J, WU M C, et al. Monitoring, feedback and control of urea SCR dosing systems for NO_x reduction:utilizing an embedded model and ammonia sensing[J]. *SAE World Congress*, 2008(1):13-25.
- [27] WAY P, VISWANATHAN K, PREETHI P, et al. SCR performance optimization through advancements in aftertreatment packaging[J]. *SAE World Congress*, 2009(12):1-9.
- [28] 刘立东, 史永万, 高俊华, 等. 低温等离子体对柴油机尾气净化效果的研究[J]. *汽车工程*, 2013, 35(2):116-120.
- LIU Lidong, SHI Yongwan, GAO Junhua, et al. A research of the effects of non-thermal plasma on the emission control of diesel engine[J]. *Automotive Engineering*, 2013, 35(2):116-120.
- [29] 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*, 2014, 35(4):380-385.
- CAI Yixi, DONG Miao, LI Xiaohua, et al. Experiment on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel engine exhaust with non-thermal plasma[J]. *Journal of Jiangsu University*, 2014, 35(4):380-385.
- [30] 曾 科, 龙学明, 刘 兵, 等. 采用低温等离子体技术降低柴油机有害排放物的研究[J]. *内燃机学报*, 2003, 21(1):45-48.
- ZENG Ke, LONG Xueming, LIU Bing, et al. An experimental investigation on the removal of emissions from diesel engine by non-thermal plasma technology[J]. *Transactions of CSICE*, 2003, 21(1):45-48.
- [31] 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.
- [32] BABAIE M, DAVARI P, TALEBIZADEH P, et al. Performance evaluation of non-thermal plasma on particular matter, ozone and CO₂ correlation for diesel exhaust emission reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015 (276):240-248.
- [33] KUWAHARA T, YOSHIDA K, OKUBO M, et al. A pilot-scale experiment for total marine diesel emission control using ozone injection and non-thermal plasma reduction[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2015, 51(2):1168-1178.
- [34] 蔡忆昔, 吴江霞, 赵卫东, 等. 非平衡等离子体处理柴油机有害排放[J]. *江苏大学学报*, 2005, 26(2):121-124.
- CAI Yixi, WU Jiangxia, ZHAO Weidong, et al. Reduction of particulate and nitric oxide from vehicle diesel engine using plasma and DPF[J]. *Journal of Jiangsu University*, 2005, 26(2):121-124.
- [35] OKUBO M, KUROKI T, YAMAMOTO T, et al. Single-stage simultaneous reduction of diesel particulate and NO_x using oxygen-lean non-thermal plasma application[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2010, 46(6):2143-2150.
- [36] YOSHIDA K. Diesel NO_x after treatment by combined process using temperature swing adsorption, non-thermal plasma, and NO_x recirculation:NO_x removal accelerated by conversion of NO to NO₂[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013(44):1054-1059.
- [37] MIESSNER H, FRANCKE K-P, RUDOLPH R. Plasma-enhanced HC-SCR of NO_x in the presence of excess oxygen[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2002 (36):53-62.
- [38] MIESSNER H, FRANCKE K-P, RUDOLPH R, et al. NO_x removal in excess oxygen by plasma-enhanced selective catalytic reduction[J]. *Catalysis Today*, 2002(75):325-330.
- [39] ANAGHIZI S J, TALEBIZADEH P, RAHIMZADEH H, et al. The configuration effects of electrode on the performance of dielectric barrier discharge reactor for NO_x removal[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2015, 43(6):1944-1953.
- [40] 王 攀, 蔡忆昔, 李小华, 等. NPAC 技术降低柴油机 NO_x 和碳烟排放的试验研究[J]. *内燃机工程*, 2011, 32(3):28-31.
- WANG Pan, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Experimental study on reducing NO_x and soot emissions of diesel engine using non-thermal plasma assisted catalyst[J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2011, 32(3):28-31.
- [41] BHATTACHARYYA A, RAJANIKANTH B S. Discharge plasma combined with bauxite residue for biodiesel exhaust cleaning:A case study on NO_x removal[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2015, 43(6):1974-1982.

陈思乐(1992—),男,西安交通大学电气工程学院在读博士生,研究方向为放电等离子体技术及其在生物环保方面的应用。

许桂敏(1984—),男,西安交通大学电气工程学院在读博士生,研究方向为放电等离子体技术及其在生物环保方面的应用。

穆海宝(1982—),男,工学博士,西安交通大学电气工程学院副教授,分别于2004年、2007年和2011年在西安交通大学高电压技术专业获得工学学士、硕士和博士学位。主要从事表面放电及放电等离子体技术方面的教学研究工作。

张冠军(1970—),男,工学博士,西安交通大学电气工程学院教授,博士生导师,国家杰出青年科学基金和全国优秀博士学位论文获得者,分别于1991、1994和2001年在西安交通大学高电压专业获得工学学士、硕士和博士学位。主要从事高电压绝缘放电与劣化特性、智能化状态检修、放电等离子体技术与应用方面的教学研究工作。