

中国工程热物理学会

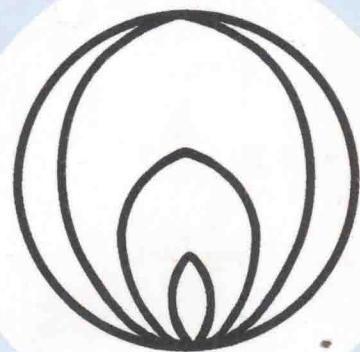
燃烧学学术会议

论文集（下册）

二〇〇七

天津

中国工程热物理学会编



燃烧学学术会议论文集(下册) 目录

四. 燃烧污染控制(续)

- 074065 DMCC 尾气排放特性的研究.....黄 钰 彭红梅 李 帅 刘义亨 姚春德(605)
- 074070 CO₂ 矿物碳酸化隔离的研究.....张军营 王志亮 徐 俊 潘 霞 赵永椿 晏 恒 郑楚光(611)
- 074076 汽油机三元催化器中芳香烃演化过程的模拟研究.....张延峰 刘朝永 王 璇 白洪林 杨学光(620)
- 074103 汽油车尾气 VOC 排放特性研究.....张铁臣 宋崇林 范嘉睿 刘文艺(626)
- 074116 吸附还原催化系统降低稀燃汽油机 NO_x 排放模拟计算.....王 旋 张桐山 张延峰 张广宇 李志军 刘书亮(631)
- 074121 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 催化剂及其选择性催化还原性能的研究.....吕 刚 宋崇林 高文彬 龚彩荣 裴毅强(637)
- 074122 燃煤飞灰声波团聚的初步实验研究.....张光学 刘建忠 李晓明 王 洁 周俊虎 岑可法(643)
- 074123 温度、水蒸气对活性炭纤维脱除低浓度 SO₂ 性能的影响.....陈 叶 范浩杰 刘金生 章明川(650)
- 074130 石化污泥掺煤循环流化床混烧试验研究.....朱 葛 赵长遂 陈晓平 李永旺 鲁瑞锋 陈惠超(655)
- 074133 高浓度 CO₂ 气氛下燃煤氮、硫污染物的释放特性研究.....刘 豪 邱建荣 徐志英 成 斌 王小华 孔凡华 曾汉才(661)
- 074141 内部烟气再循环式小型天然气炉内 NO_x 排放的研究.....肖 震 郭印诚(666)
- 074144 燃煤烟气 Cl₂ 对 Hg 转化影响的试验研究.....吴 辉 邱建荣 李 缓 刘 峰 刘 豪 汪少洁 王泉海(671)
- 074162 合成气稀释扩散火焰污染物排放的实验和数值研究.....惠 鑫 王 岳 张哲巖 穆克进 肖云汉(676)
- 074171 十六烷值对欧 IV 柴油机燃烧与排放性能影响研究.....陈文淼 王建昕 帅石金 吴复甲(684)
- 074192 飞灰熔融处理对重金属赋存形态影响的实验研究.....王小波 阎常峰 李海滨 陈 勇(690)

五. 液雾及气体燃料燃烧

- 074021 燃油喷雾夹角对柴油机性能影响的研究.....马维忍 舒歌群 许世杰 何 旭(695)
- 074023 混合气形成模式对稀燃发动机性能影响的研究.....刘伍权 杨生辉 李建文 赫扎特 刘宏威(701)
- 074029 柴油高压喷嘴内部空化湍流特性的数值分析.....汪 翔 苏万华(706)
- 074030 同向和反向合成气旋流燃烧实验及模拟研究.....张永生 王 岳 穆克进 张哲巖 惠 鑫 张文兴 杨伟鹏 肖云汉(714)
- 074032 天然气发动机循环变动特征参数相关性实验研究.....姚宝峰 李国岫 虞育松(724)

- 074063 利用同步辐射研究正庚烷火焰燃烧特性.....
.....刘士钰 姚春德 宋金瓯 田振玉 王 晶(729)
- 074064 利用同步辐射研究异辛烷/正庚烷火焰.....
.....刘士钰 姚春德 宋金瓯 田振玉 王 晶(735)
- 074082 甲烷/煤尘复合体系燃烧反应特性研究.....陈东梁 孙金华 王青松(741)
- 074084 CO₂ 缸内喷射对柴油准 HCCI 燃烧的影响.....
.....曲 栓 邓康耀 石 磊 崔 毅(749)
- 074086 基于 TG-FTIR 研究 O₂/CO₂ 气氛下烟煤的燃烧特性.....
.....李庆钊 赵长遂 武卫芳 李英杰 段伦博(756)
- 074090 外部 EGR 对 HCCI 汽油机拓展运行范围的影响.....
.....谢 辉 陈 韬 张 岩 赵 华(763)
- 074093 基于喷孔两相流场的柴油一次雾化模型.....文 华 魏明锐 姜水生(770)
- 074094 水雾作用下富燃料甲烷/空气预混火焰化学发光特性.....
.....刘晖亚 康全胜 陆守香(778)
- 074100 多孔介质结构对燃烧室内流场和喷雾特性影响的数值研究.....
.....东 明 解茂昭 赵治国(787)
- 074108 控制 EGR 系统改善柴油机冷起动性能的试验研究.....
.....彭海勇 崔 毅 邓康耀 石 磊(794)
- 074113 燃油喷雾初始破碎及二次雾化机理的研究.....
.....沃傲波 魏明锐 谭征宇 余金平 陈仁煌(800)
- 074125 柴油液滴蒸发的一维导热模型与压力效应分析.....孙凤贤 丁继贤(808)
- 074159 空气辅助雾化喷嘴初步设计.....张文兴 穆克进 王 岳 肖云汉(813)
- 074167 低温等离子体非热点火的试验研究.....张会强 郑殿峰 任玉新(820)
- 074168 外界辐射下浸没在沙床中乙醇燃烧特性的实验研究.....
.....王宝瑞 陈晓婷 孔文俊(827)
- 074186 正庚烷层流预混火焰中 PAHs 的生成途径.....张云鹏 钟北京(835)
- 074189 车用汽油机超细颗粒排放属性试验研究.....
.....李新令 黄 震 王嘉松 周校平(840)
- 074196 单缸柴油机燃用乳化重油的实验研究.....龚景松 刘 闯 傅维镛(844)
- 074198 乙炔-空气预混火焰法合成多壁碳纳米管的实验研究.....
.....于晓丽 杨小勇 叶 萍 王 捷 于溯源(849)

六. 其它燃烧问题及燃烧测试技术

- 074002 自定义标量法模拟碳黑生成过程.....谢洪勇 张令品 陈 石(855)
- 074016 热烟测试条件下大空间火灾烟气充填特性的实验研究.....
.....陈志斌 胡隆华 霍 然 彭 伟 祝 实(861)
- 074024 小型多孔介质燃烧推进器的实验研究.....
.....姜 海 赵平辉 陈义良 刘明侯(868)
- 074025 多循环煤油氧气爆震压力速度及特征时间实验研究.....
.....李 强 范 玮 严传俊 李建玲(873)
- 074036 基于 H₂O 分子辐射吸收的高温测量.....
.....王应强 蔡小舒 沈嘉祺 程智海 赵志军(881)

- 074048 火焰法合成碳纳米管研究现状和 V 型热解火焰.....
.....孙保民 郭永红 王绵远 刘远超 赵惠富(889)
- 074053 单个生物质颗粒热解的物理化学耦合模型.....陈海翔 刘乃安(894)
- 074054 正丙胺和异丙胺火焰中燃烧物种的探测.....
.....田振玉 杨玖重 李玉阳 张泰昌 袁涛 王晶 齐飞(902)
- 074055 同步辐射单光子电离技术研究乙酰富燃火焰.....
.....袁涛 田振玉 李玉阳 王晶 齐飞(910)
- 074056 碳黑沉积法实际应用中的非确定性因素分析.....卢品 周怀春 熊倩(916)
- 074057 从火焰发射光谱中确定烟黑的温度、容积份额的实验研究.....
.....卢品 周怀春 江波 吕伟(923)
- 074059 乙烯火焰的径向剪切干涉测温模拟研究.....吕伟 周怀春 艾育华(928)
- 074077 等离子体催化耦合重整生物质燃气研究.....
.....王晨光 王铁军 马隆龙 高妍 张琦 吴创之(934)
- 074079 喷雾爆震起爆和传播过程实验观察.....李牧 严传俊(940)
- 074081 烟颗粒光散射 Muller 矩阵测量.....乔利锋 张永明 谢启源 张启兴(947)
- 074087 液固 DBD 等离子体煤液化研究.....王东方 王秋颖 阎菲 顾璠(956)
- 074088 低温等离子体射流磁流体特性试验研究.....王心亮 叶丹 顾璠(960)
- 074089 基于 TGA-FTIR 研究生物质热解过程中氮化物的生成.....任强强 赵长遂(965)
- 074091 基于内部残余废气的汽油 HCCI 燃烧过程离子电流特性研究.....
.....谢辉 吴召明 孙艳辉(971)
- 074092 湍流消耗速度的定义与测量.....陈永辰(981)
- 074096 SBA-15 负载 Mo、Co 对稻壳与废轮胎共热解油的影响.....
.....赵红芳 曹青 鲍卫仁 吕永康(987)
- 074102 空气气氛下 $PbCl_2$ 高温挥发的热力学和动力学分析.....
.....李润东 李彦龙 王雷 张海军 可欣 魏砾宏(992)
- 074106 金属镁渣作为脱硫剂的实验研究.....李经宽 乔晓磊 金燕(1000)
- 074107 用分形理论研究循环流化床焦炭颗粒的燃烧机理.....
.....冯旭红 徐樑 金燕(1006)
- 074112 整装式含能液体燃烧推进实验研究及数值模拟.....
.....余永刚 吕学霞 周彦煌 莽珊珊(1014)
- 074117 汽包锅炉炉内局部结渣实时诊断研究.....王洪江 孙保民 田进步(1020)
- 074118 微小点温度测量实验.....葛明慧 刘万福 刘兴华 申海波 王静萱(1025)
- 074119 地铁站台火灾数值模拟.....刘万福 申海波 王静萱(1029)
- 074120 地铁模型试验测量与火灾模拟.....
.....刘万福 申海波 周海波 吴震宇 黄家英(1034)
- 074124 不同预热处理条件下纤维素的热裂解机理研究.....
.....郭秀娟 刘倩 王树荣 骆仲泱 岑可法(1039)
- 074127 锅炉启动过程中高温再热器的壁温特性.....
.....吴东垠 程亮 仝利娟 马玉峰 李中树(1047)
- 074132 纳米金属氧化物汞吸附试验研究.....
.....孔凡海 邱建荣 艾智慧 刘豪 宋晓 幸文婷(1054)
- 074135 基于多方法集成的烟气、烟尘排放监测系统.....
.....李俊峰 许利华 蔡小舒 许春燕 欧阳新 沈建琪 苏明旭(1059)

- 074136 平面激光诱导荧光的初步测量结果.....
穆克进 惠 鑫 李 钢 张永生 王 岳 肖云汉 聂超群(1065)
- 074138 煤矿掘进巷道内火灾所致继发性灾害分析.....由长福 徐旭常(1073)
- 074147 烟气组分对 N_2O 热分解反应的影响...候祥松 黄俊雄 张 海 岳光溪(1078)
- 074148 水溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒径分布研究.....
赵素伟 由长福 张 颀 祁海鹰 陈昌和(1083)
- 074149 新式脱硫剂浆液输送过程的试验研究.....
赵素伟 由长福 张 颀 祁海鹰 陈昌和(1088)
- 074151 分离器后燃理论计算及冷态试验.....李少华 黄新长 杨海瑞 岳光溪(1093)
- 074152 CH_4/Air 对冲扩散火焰中 NO 的生成与还原.....
李金昌 张 海 韩 玮 樊 融(1098)
- 074153 铁基催化剂脱硝机理的初步研究.....王承礼 苏庆运 徐旭常(1103)
- 074154 细丝热电偶的动态特性补偿.....
穆克进 王 岳 惠 鑫 张哲巖 肖云汉(1109)
- 074155 运用 OH-PLIF 方法探测预混火焰前锋结构.....
穆克进 张 彦 惠 鑫 王 岳 肖云汉(1115)
- 074156 替代能源现状与发展简述.....杨朝乐 叶 萍(1122)
- 074157 常温循环流化床半干法烟气脱硫流场的实验研究.....
刘向军 林 超 崔 馨 王翠苹(1130)
- 074161 不同重力下有限空间内薄燃料表面的火焰传播.....张 夏(1136)
- 074164 微重力下导线着火先期征兆研究.....孔文俊 王宝瑞 劳世奇(1142)
- 074172 激光诱导炽光法在碳烟浓度测试中的应用研究.....
何 旭 马 骁 王建昕(1148)
- 074173 扩散火焰结构对合成纳米 TiO_2 颗粒的影响.....
蔡子嘉 李水清 马 斌 姚 强(1156)
- 074175 弱旋湍流火焰合成纳米二氧化钛的机理研究.....
马 斌 李水清 蔡子嘉 姚 强(1163)
- 074179 Rijke 型燃烧器热声不稳定的频率跳跃.....
李国能 周 昊 李时宇 岑可法(1170)
- 074180 多孔介质中燃烧火焰的 ECT 成像研究.....
刘 石 陈 琪 李志宏 雷 兢(1176)
- 074181 泡沫陶瓷内火焰分布的 ECT 可视化研究.....陈 琪 刘 石(1181)
- 074182 流化床生物质快速热解制取生物油试验研究.....
王 琦 贺 博 姚 燕 王树荣 骆仲泐 岑可法(1188)
- 074183 回流扩散燃烧火焰湍流结构特性的 PIV 测量.....
葛 冰 臧述升 顾 欣(1196)
- 074188 BaAl_2O_4 催化同时去除 NO_x 和碳烟的性能研究.....
李英杰 林 赫 黄 震 上官文峰(1202)
- 074191 生物油轻质馏分加氢试验研究.....姚 燕 王树荣 骆仲泐 岑可法(1210)
- 074194 陈旧垃圾中可燃物能源化利用方式的比较.....陈德珍 丁 珂 翟绪璐(1218)
- 074195 化学反应动力学对超音速燃烧的影响研究.....侯凌云 肖 锋(1225)
- 074197 PDE 的热力循环效率和推进性能分析.....黄 玥 唐 豪 杨事民(1230)

DMCC 尾气排放特性的研究

黄钰^{*}, 彭红梅, 李帅, 刘义亭, 姚春德^{**}

(天津大学 内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

联系电话: 022-27406649; E-mail: arcdyao@tju.edu.cn

摘要: 为了全面了解柴油/甲醇组合燃烧 (DMCC) 的尾气排放特性, 对比研究了原柴油机、DMCC 模式以及加装了催化转化器 DMCC 模式的尾气排放特性。结果表明: 采用 DMCC 燃烧方式, 可以减少 NO_x 排放, 并且随着甲醇替代比率的增加, NO_x 进一步减少; 与原机相比, 采用 DMCC 模式 THC 和 CO 排放明显增加, 加装催化转化器后, 有不同程度的降低, 在高负荷时催化转化器的转化效率比较高, 为 85%~92%, 催化后两者排放接近原机水平; 甲醛排放比原机时增加几十倍, 催化转化器可以降低甲醛排放, 但也会增加甲醛排放, 其效果与排气温度密切相关。在排气温度较高时, 催化转化器对 THC、CO、甲醛均有较好的转化效果。

关键词: 柴油/甲醇组合燃烧; 尾气排放; 催化转化器

引 言

柴油/甲醇组合燃烧 (DMCC) 是一种新的燃烧模式, 利用甲醇含氧、高汽化潜热的特点, 使其与柴油混合燃烧是结合我国目前国情的减少 NO_x 和微粒排放的技术途径, 也是缓解我国目前石油资源短缺的有效之举。该系统利用电子控制单元实现在柴油机进气中喷射醇燃料形成部分均质预混合气, 进入气缸后由柴油引燃, 并与柴油进行混合燃烧, 以降低柴油机中高负荷时的 NO_x 和炭烟的排放。为了研究 DMCC 尾气排放特性, 本工作比较了不同的甲醇替代比率, 以及加装氧化催化转化前后 DMCC 发动机排放的情况。

1 试验设备与方法

1.1 试验设备及燃料

该试验用发动机是在一台 490QDI 非增压柴油机上进行改造而来的, 原柴油机主要技术参数见表 1, 改造后的柴油示意图见图 1。试验用甲醇为纯度为 99.5% 的分析纯。柴油、甲醇的主要性能参数见表 2。

实验所用主要测试设备有: CW160 电涡流测控机及发动机参数控制柜, 控制发动机扭矩和转速; 利用进气温度、排气温度和机油温度传感器来检测发动机的状态参数; 2 台 FCM-05 瞬态自动油耗仪分别对柴油和甲醇消耗量进行测量; 采用 HORIBA MEXA-7100 型排放测试仪测量尾气成分, 用化学发光法 (CLD) 测量 NO_x, 不分光红外气体分析仪 (NDIR) 测量 CO, 氢火焰离子法 (FID) 测量 THC; 甲醛用气相色谱仪 (SP3420) 分析; 甲醇喷射

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50576064, 25033040, 50676065)

^{**} 通讯作者

及控制装置自行设计；催化转化器为特制的氧化性催化转化器，催化剂主要成分为贵金属铂（Pt）、铑（Rh）和钯（Pd），基体为堇青石蜂窝陶瓷，安装位置距排气歧管 76cm。

表 1 490QDI 柴油机主要技术参数

指标	参数
型号	490QDI
缸径×行程 /mm×mm	90×100
排量/L	2.54
压缩比	18: 1
最大转矩/转速 (N·m/(r/min))	156.8/2240
标定功率/转速 (kW/(r/min))	45.6/3200
最低燃油耗(g/(kW·h))	228
烟度/BSU	≤4.0

表 2 燃料的理化性质和燃烧特性^[1, 2]

性质	柴油	甲醇
分子量	180~200	32
碳（质量分数）/%	86~89	37.5
氢（质量分数）/%	11~14	12.5
氧（质量分数）/%	0~0.4	50
低热值/(MJ/kg)	42.5	19.66
高热值/(MJ/kg)	45.8	22.3
汽化潜热/(kJ/kg)	270	1109
十六烷值	40~55	3
自燃温度/℃	200~220	470
理论空燃比	14.4	6.4

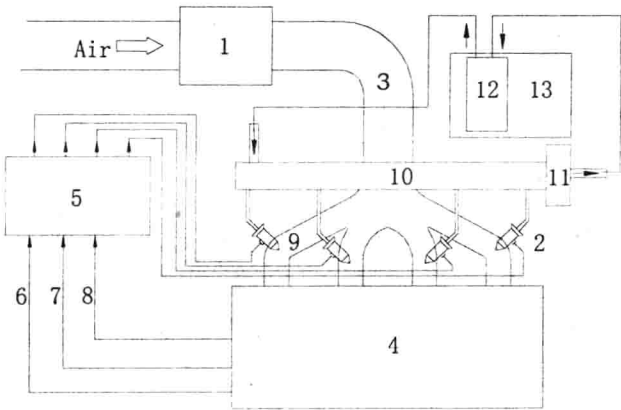


图 1 为喷嘴设在进气道内多点喷射的本装置结构示意图

1 空气滤清器，2 喷嘴，3 进气管，4 柴油机，5 电控单元，6 油门位置传感器，7 发动机转速传感器，8 冷却水温度传感器，9 进气歧管，10 醇燃料分配管，11 醇燃料压力调节器，12 电动甲醇泵，13 醇燃料箱。

1.2 试验方法

试验中选定转速为 1800r/min 时所对应的排放特性进行研究，该转速发动机运行平稳，接近最大转矩转速的负荷特性。在不同负荷情况下，改变甲醇替代柴油的当量质量（即以甲醇低热值为基准，替换当量质量的低热值柴油）比例分别为 22%、35%、50%（分别对应了低替代率、中替代率、高替代率），对比试验原柴油机和采用 DMCC 燃烧方式的发动机以及加装了氧化催化转化器后的尾气排放情况。

2 试验结果与分析

以下各图中的“D”代表原柴油机的排放；“D+M”代表喷射甲醇后，未加装氧化催

化转换器的双燃料发动机的排放;“D+M+O”代表喷射甲醇后,加装了氧化催化转化器的双燃料发动机排放。

2.1 NO_x排放对比

图2给出了不同替代率下NO_x排放对比图。从图中可以看出,喷射甲醇后比原机的NO_x排放量明显下降,随着替代比率的增加NO_x排放量逐渐减少。在高替代率情况下NO_x的最大降幅为41%,平均降幅为37%;中替代率情况下NO_x的最大降幅为40%,平均降幅为25%;低替代率情况下,在DMCC发动机处于中、低负荷时,NO_x的排放水平仍然比原机的要低,最大降幅为26%,但是当发动机处于大负荷状态时,其NO_x排放水平接近了原柴油机NO_x排放水平,分析其主要原因如下。

导致NO_x生成的最主要原因有最高燃烧温度和氧浓度^[3,4]。甲醇的汽化潜热大,其值为1109KJ/kg,约相当于柴油相应值的4倍。当甲醇被喷射进入进气歧管形成可燃均质混合气后,能够有效地降低进气温度,从而能够降低其最高燃烧温度。最高燃烧温度一旦降低,NO_x的排放量就会被抑制。但是甲醇是一种含氧燃料,燃烧速度要比柴油的快,当柴油引燃甲醇均质混合气后,最先燃烧的混合气中含氧量增加,这又会导致NO_x的排放量有所增加。所以甲醇对NO_x的生成既有抑制的一面,又有促进的一面。a)显示在大负荷低替代率情况下,NO_x的排放量甚至略高于原柴油机的NO_x排放水平。这说明在此时喷入的甲醇虽然能够降低DMCC发动机的最高燃烧温度,但是其含氧特性所带来的不利一面导致了NO_x的排放量增加,所以此时NO_x的排放量下降并不明显。相比之下,c)显示在大负荷时高替代率情况下,甲醇的喷射量增加了不少,由于甲醇的吸热降温作用降低最高燃烧温度占据了优势,从而能够大幅降低NO_x的排放量。此外,从图中可以看出,氧化催化转化器NO_x没有明显效果。

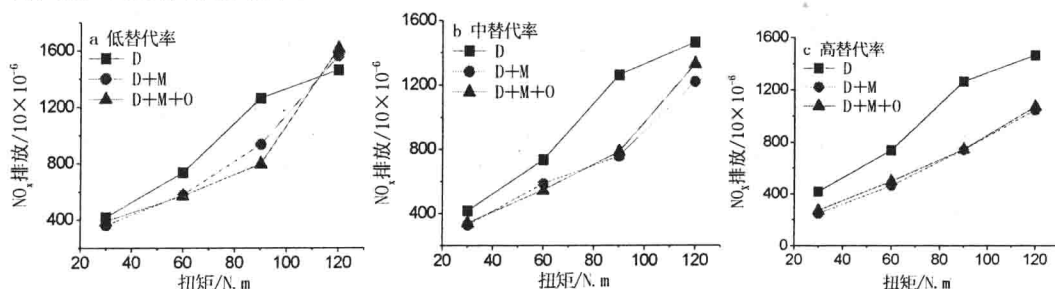


图2 不同替代比率NO_x排放对比

2.2 THC排放对比

图3为不同替代率时THC的排放对比。试验数据显示喷射了甲醇后发动机尾气中的THC排放量明显高于原柴油机的排放水平。造成THC排放明显升高的原因主要如下:1)由于目前所采用的甲醇喷射方式是连续喷射,在发动机换气过程中,一部分甲醇还没有参与燃烧就直接被排出;2)进入气缸中的甲醇成均质可燃混合气,如果过稀,引燃的柴油不足以将其全部烧尽;3)由于壁面淬熄、狭隙效应以及润滑油膜的吸附和析出等效应^[5]未燃THC较多。

由图3可以看出,在三种替代率下,均是在负荷低于60N·m时,催化转化器的催化转化效率较低,为7%~10%,催化后THC排放仍然很高;在负荷达到90N·m,排气温度升高(>280℃),达到催化转化器的起燃温度,转化效率也随之升高,为26%~35%;当负荷达到120N·m时,排气温度>350℃,催化转化器的转化效率在60%以上,

催化后 THC 排放甚至接近原机水平。可见排气温度对催化转化器的转化效果作用很大,在大负荷运行时,催化转化器对减少 DMCC 的 THC 排放的效果是相当突出的。

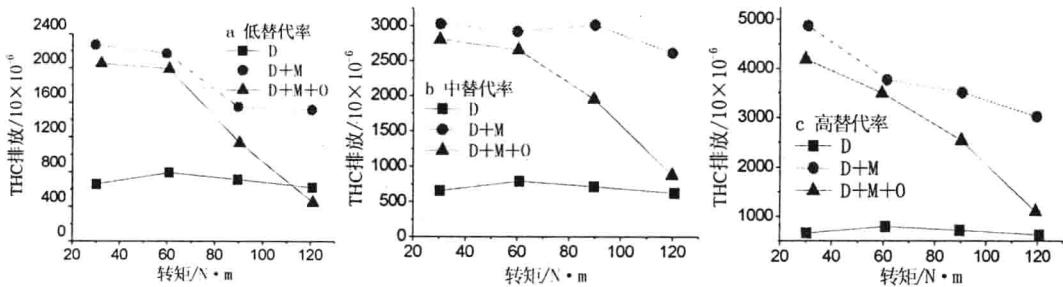


图3 不同替代比率 THC 排放对比

2.3 CO 排放对比

图4为不同替代率时CO的排放对比。从实验数据看,喷射甲醇后CO的排放明显高于原机,这是因为:燃油在燃烧时,其中的碳首先生成CO,在有足够的氧、温度及反应条件下,CO氧化生成CO₂,喷射甲醇后,由于甲醇汽化潜热大,气缸内气体温度降低,氧化作用变弱,因此CO排放浓度变高。

由图4可以看出,喷射甲醇后,CO的排放是原机的2~7倍。使用催化转化器后,在负荷为低于60N·m时的转化效率很低,在17%以内,催化后CO仍然很高;在90N·m时,催化转化器的转化效率为14%~28%;在120N·m时,催化转化器的转化效率为85%~92%,此时CO排放甚至降低到原机水平以下。

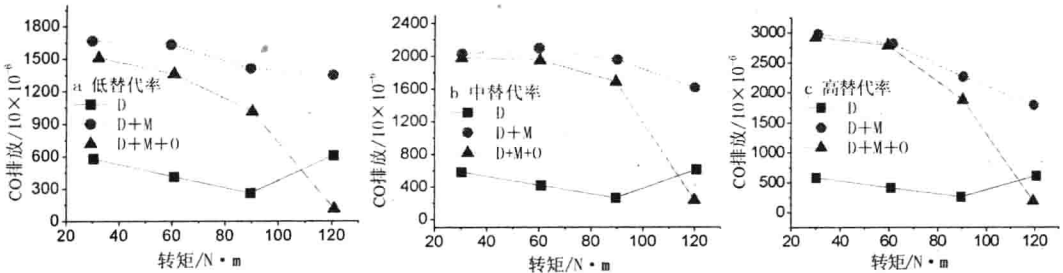


图4 不同替代比率 CO 排放对比

从图2~图4可以看出,甲醇喷射量增加会减少NO_x的排放量,但同时会导致THC和CO排放的增加。因此在不同负荷工况下选取一个合适的替代比率才能达到NO_x、THC和CO的综合排放最优。与此同时,还应该针对柴油机排气温度较低的情况,开发出起燃温度尽可能低的氧化催化转化器。另外,如果对控制系统做进一步的改善,也可以减少甲醇不必要的浪费。这样DMCC甲醇替代率不仅能够进一步的提高,而且THC和CO排放也不致过高。

2.4 甲醛排放浓度测量

甲醇发动机尾气中的醛类主要是甲醛,为此本文对DMCC发动机的尾气进行了甲醛检测。检测方法是参考国内外文献^[6~8],利用2、4-二硝基苯肼(DNPH)的酸性饱和溶液作为吸收液,与尾气中的甲醛反应生成2、4-二硝基苯腙,然后用气相色谱测定2、4-二硝基苯腙的方法检测甲醛,尾气中的其它非羰基化合物不被采集,对醛酮类的检测没有干扰。

图5为不同替代率时甲醛的排放情况。由图可见,喷甲醇后甲醛排放与原机相比明显增加。喷甲醇后不同替代率下均是90N·m时甲醛排放最小。低替代率时甲醛排放为 $80 \times 10^{-6} \sim 125 \times 10^{-6}$,中替代率时甲醛排放为 $76 \times 10^{-6} \sim 140 \times 10^{-6}$,高替代率时为 $90 \times 10^{-6} \sim 190 \times 10^{-6}$ 。可以看出,在低负荷时甲醛排放随着甲醇喷射量的增加而增加。催化后,三种替代率表现的趋势相同,均是在低负荷时催化后甲醛减少,可以减少25%~44%;在中负荷时反而增加,增加范围为35%~86%;在高负荷时甲醛排放明显增加,增加70%~128%。

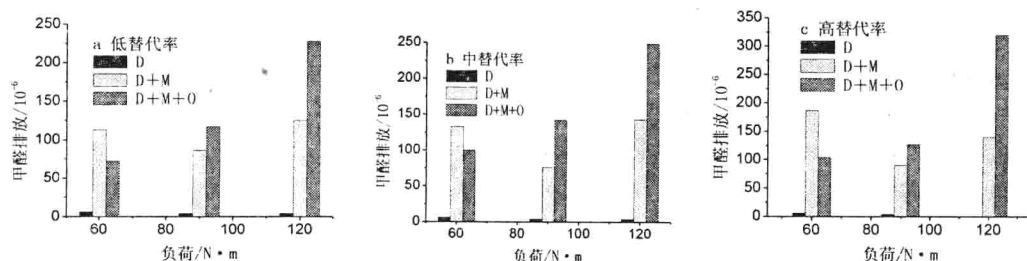


图5 不同替代率时甲醛的排放

为了研究排气温度与催化器转化效果的关系,我们采取了在相同替代率下升高功率的办法使排气温度升高,检测了催化前后的甲醛浓度,见图6。由图6可以看出,当排气温度达到一定值(>425℃),可以提供更多的热能,反应式(3)、(4)的反应加强,甲醇可能直接氧化生成CO和H₂,H的增加又可以加快甲醛的消耗,如式(5),催化后尾气中的甲醛就会减少。而且,排气温度越高,催化后甲醛浓度越低。

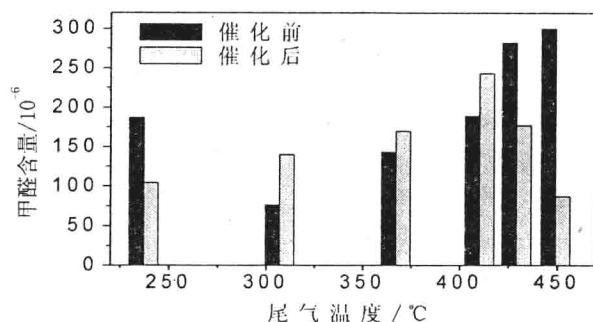


图6 排气温度对催化转化器转化效果的影响

实验中所用的催化转化器中的催化剂主要成分是Pd、Pt、Rh,包含以上反应式所需的催化剂Pt,所以氧化催化转化器不仅可以将甲醛消耗掉,同时可以将尾气中的未燃甲醇脱氢生成甲醛。当排气温度适宜甲醇生成甲醛时,如果尾气中未燃甲醇较多,甲醇生成甲醛的速率大于甲醛消耗的速率,排气中的甲醛量就会增加;反之,当甲醛消耗的速率大于甲醛生成的速率,尾气中的甲醛就会减少。当排气温度比较高时,可以通过催化转化器减少尾气中的甲醛排放。

此外,图3显示,不同负荷下催化转化器均可以不同程度的减少尾气中THC的含量。

该结果的取得与催化转化器对甲醛的影响效果不同。这是因为THC是用氢火焰离子法(FID)检测的,而FID对甲醛的响应灵敏度很低^[9, 10],这样通常检测的THC中不包含甲醛,或者只包含极少部分的甲醛。本文实验是通过检测醛衍生物腈的方法检测甲醛,避免了FID对甲醛响应低的问题,故经过催化转化后THC减少与甲醛排放增加的检测结果并不矛盾。

3 结论

1) 柴油/甲醇组合燃烧模式下, NO_x 排放比原柴油机低, 并且随着甲醇替代比率的增加 NO_x 的排放量呈逐渐减少趋势, 催化转化器对 NO_x 的转化效果并不明显。

2) 采用 DMCC 模式 THC 和 CO 排放与原机相比有大幅度升高, 加装催化转化器后 THC 和 CO 有不同程度的降低, 在高负荷时转化效率达到 85%~92%, THC 和 CO 排放接近原机的排放水平。

3) 与原机相比, 采用 DMCC 时甲醛排放明显增加, 在中负荷时甲醛排放最低; 催化转化器可以消耗甲醛, 也可以生成甲醛, 其转化效果与排气温度密切相关, 在排气温度较高时, 消耗甲醛的速率大于生成甲醛的速率, 催化后可以降低甲醛的排放浓度。

4) 氧化处理后 THC 减少与甲醛排放增加的检测结果并不矛盾, 在排气温度高于 425℃, 可以利用催化转化器同时减少两者的排放。

5) 提高排气温度, 或者开发起燃温度尽可能低的氧化催化转化器, 是控制尾气排放的一个重要措施; 另外, 对控制系统做进一步改善, 减少甲醇不必要的浪费, 有助于减少未燃甲醇和甲醛的排放, 且 THC 和 CO 排放也不致过高。

参考文献:

- [1] 崔心存. 关于汽车选择清洁代用燃料的思考(一)[J]. 汽车工艺与材料, 2004, 4: 1-5
- [2] 崔心存. 内燃机的代用燃料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990, 102
- [3] 刘巽俊. 内燃机的排放与控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003, 29-42
- [4] 崔心存, 金国栋. 内燃机排气净化[M]. 武昌: 华中理工大学出版社, 1991, 13-16
- [5] 周龙保, 刘巽俊, 高宗英. 内燃机学(第二版)[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004, 228-237
- [6] Shi X Y, Pang X B, Mu Y J. et al. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine [J]. Atmospheric environment, 2006, 40:2567-2574
- [7] Chao H W, Lin T C, Chao M R, et al. Effect of methanol-containing additive on the emission of carbonyl compounds from a heavy-duty diesel engine [J]. Journal of hazardous materials, 2000, B73:39-54
- [8] Leong S T, Muttamara S, Laortanakul P, et al. Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission [J]. Atmospheric environment, 2002, 36:3495-3503
- [9] 席著革, 李官贤, 张华山等. 2, 4-二硝基苯肼的色谱分离分析条件的研究. 中国环境监测. 1998, 14 (3): 2-7
- [10] 北京北分瑞利集团公司色谱仪器中心, SP-34系列气相色谱仪FID检测器安装说明.

CO₂ 矿物碳酸化隔离的研究

张军营, 王志亮, 徐俊, 潘霞, 赵永椿, 晏恒, 郑楚光

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074

联系电话: 027-87544779-8208 E-mail: jyzhang@hust.edu.cn

摘要: 矿物碳酸化是一种很有潜力的二氧化碳地质隔离储存技术。本文分别以叶蛇纹石和硅灰石为原料, 利用自行搭建的矿物碳酸化实验台架, 进行了不同工况下的实验研究。实验结果表明, 矿物碳酸化反应为表面化学反应; 增加压力, 减少颗粒粒径以及矿石预先热处理等方法可以有效提高碳酸化转化率。硅灰石液相直接碳酸化反应工艺简单, 与蛇纹石碳酸化储碳相比, 在温度、压力相对比较低情况下就能获得较好的碳酸化转化效率; 硅灰石碳酸化的产物能够资源化利用, 更适合作二氧化碳矿物储存的原料。

关键词: 二氧化碳; 矿物碳酸化; 碳隔离

1 引言

在燃烧源环境污染与防治研究领域, 继二氧化硫、氮氧化物、颗粒物、有毒痕量元素等众多污染物之后, 二氧化碳的“温室效应”给人类生存的环境造成的影响已引起世界范围内的广泛关注。我国二氧化碳排放量位居世界第二, 随着国民生产总值的稳步高速增长, 对全球温室气体排放量的贡献越来越大。因此, 开展化石燃料二氧化碳减排方法的基础研究和前期技术储备、开发意义重大。

CO₂ 矿物储存也即 CO₂ 矿物碳酸化, 采用碱基硅酸盐矿石与二氧化碳在一定条件下反应生成极其稳定的碳酸盐等物质来实现二氧化碳的永久储存。相比于其他二氧化碳储存方法, 二氧化碳矿物碳酸化具有以下优点: 1) 天然碱基硅酸盐岩储量丰富, 易于开采, 可以实现大规模的二氧化碳处理 2) 矿物碳酸化产物为稳定的碳酸盐, 环境污染小而且能够永久的封存二氧化碳; 3) 矿物碳酸化为反应为放热反应, 具有商业化应用的潜力^[1-3]。目前对矿物碳酸化的研究国内外的的工作不多^[1-5], 1990 年 Seifritz 首先提出了这一方法^[6]。接着相关学者纷纷提出不同的矿物碳酸化反应: Lackner 等人提出了基于氯化物的矿物碳酸化^[7]; Zevenhoven 等人研究了干法碳酸化^[8]; O'Connor 等人提出了湿法碳酸化以及 Roh 等人从生物技术的角度出发提出了生物-矿物碳酸化^[9-10]。本文在前期研究工作的基础上, 采用叶蛇纹石和硅灰石直接碳酸化固碳的方法, 利用自行搭建的矿物碳酸化实验台架, 进行了不同工况下的实验研究。以期二氧化碳矿物碳酸化技术的开发提供参考。

2 CO₂ 矿物化实验

基金项目: 国家自然科学基金项目(40672098, 90410017), 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB705800)

2.1 实验台架及流程

二氧化碳矿物碳酸化反应实验台架如图 1 所示。其核心装置为容积 250ml 的高压反应釜。反应温度由插入反应釜内部温度套管中的 K 型热电偶来测量，反应压力由安装在高压釜上的高压压力计测量。实验时先将矿石样品和反应溶液混合均匀后放入反应釜内，紧闭反应釜，采用电热炉将反应釜加热到反应温度，通过温度控制仪维持反应温度（温度高于 150℃时要进行水冷），打开进气阀门向反应釜内注入高压 CO₂ 气体约半分钟，待釜内充满二氧化碳气体后关闭进气阀。实验完毕后，停止加热，待釜内温度低于 85℃时打开出气阀泄气，再将反应釜内物料取出在 105℃温度下干燥一小时后送入马弗炉进行分级煅烧。最后对煅烧后产物进行称重。实验气氛主要为 99.6%的 CO₂ 气体，试验用硅酸盐矿石样品质量为 1.5g。

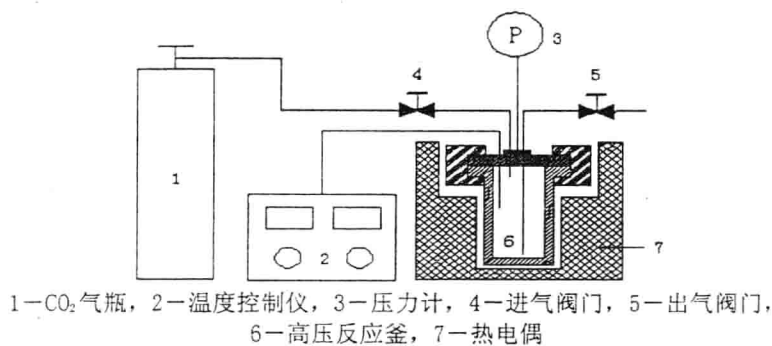


图 1 CO₂矿物碳酸化反应实验台架

2.2 实验样品

实验采用的矿石样品为叶蛇纹石和硅灰石。将选好的矿石破碎研磨，然后再筛选至 200 目和 500 目。部分叶蛇纹石矿石再装在干燥、无污染的坩锅中，放入恒温（650℃）的马弗炉中热处理 2 小时。在搭建的二氧化碳矿物碳酸化实验台架上分别进行了不同温度、压力下不同样品的碳酸化反应实验。叶蛇纹石实验中所采取的催化溶液是碳酸氢钠与氯化钠的混合溶液。实验工况如下表 1 和表 2 所示：

表 1 叶蛇纹石实验工况

工况	反应条件
1	P=10MPa;T=155℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 650℃热处理 2 小时;
2	P=7MPa;T=155℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 650℃热处理 2 小时
3	P=10MPa;T=155℃;反应时间 60min;颗粒粒径 37μm; 650℃热处理 2 小时
4	P=10MPa;T=155℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 无预处理
5	P=7MPa;T=50℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 650℃热处理 2 小时
6	P=7MPa;T=100℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 650℃热处理 2 小时
7	P=7MPa;T=150℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 650℃热处理 2 小时
8	P=7MPa;T=200℃;反应时间 60min;颗粒粒径 74μm; 650℃热处理 2 小时

表 2 硅灰石直接碳酸化实验工况

序号	反应相关条件
----	--------

- 1 P=4MPa, T=80℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 2 P=4MPa, T=100℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 3 P=4MPa, T=150℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 4 P=4MPa, T=200℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 5 P=2MPa, T=150℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 6 P=4MPa, T=150℃, <30μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 7 P=6MPa, T=150℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水
- 8 P=7MPa, T=150℃, 30~74μm硅灰石颗粒+蒸馏水

3 结果与讨论

3.1 CO₂矿物直接碳酸化产物分析

3.1.1 叶蛇纹石固碳产物

利用 XRD 对反应前后釜内混合物固态组分进行了系统的分析, 反应前混合物固态组分(图 2)主要包括: 叶蛇纹石样品(An), 氯化钠, 碳酸氢钠。而反应后混合物的固态组分(图 3)为: 叶蛇纹石样品(An), 氯化钠, 碳酸钠, 二氧化硅, 碳酸镁和三水碳酸镁。对比两组成分可知, 矿物碳酸化反应在中低压条件下可以实现。其中碳酸钠的生成是由于对反应后溶液进行干燥处理时溶液中的碳酸氢钠受热分解得到, 其反应方程式如下:



而三水碳酸镁的生成则可能是碳酸镁在干燥处理过程中与水结合而成:

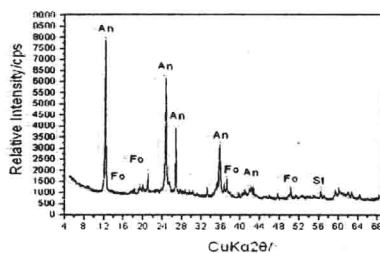
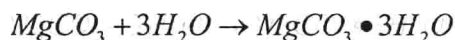


图 2 叶蛇纹石矿石组分 XRD 图谱

叶蛇纹石 (An), 镁橄榄石 (Fo) 氯化钙 (St)

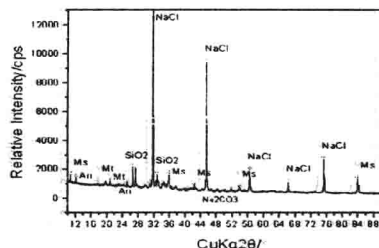


图 3 叶蛇纹石 650℃预处理反应后混合物 XRD 分析

碳酸镁(Ms), 叶蛇纹石 (An), 三水碳酸镁 (Mt)

图 4 和图 5 为用场发射电子扫描电镜拍摄的显微照片, 其中图 4 是反应后残余物 (样品 3) 中矿石颗粒与碳酸镁的微观形貌, 可以看出, 二氧化碳矿物碳酸化反应后残余物中有晶体状的碳酸镁颗粒出现, 这再次验证了中低压力条件下矿物碳酸化反应能够实现。同时还可以看出碳酸镁 (大线圈) 主要出现在颗粒 (小线圈) 的表面, 这说明二氧化碳矿物碳酸化反应为表面反应, 因此颗粒物比表面积的增加有利于碳酸镁的生成, 从而提高碳酸化转化率。图 5 是反应后残余物中部分颗粒 (样品 3) 的微观形貌。显示反应后残余物中存在硅元素的含量非常高的颗粒 (相对于镁), 这说明在实验过程中, 蛇纹石中的硅、镁元素产生了离解。

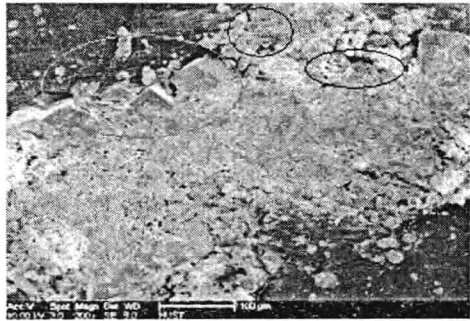


图 4 反应后残余物中矿石颗粒与碳酸镁的微观形貌

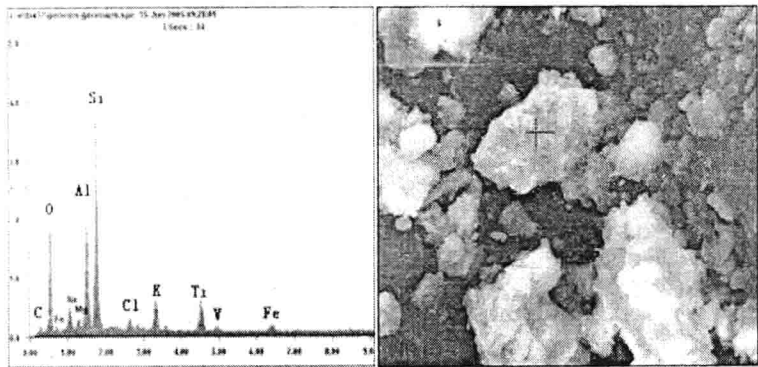
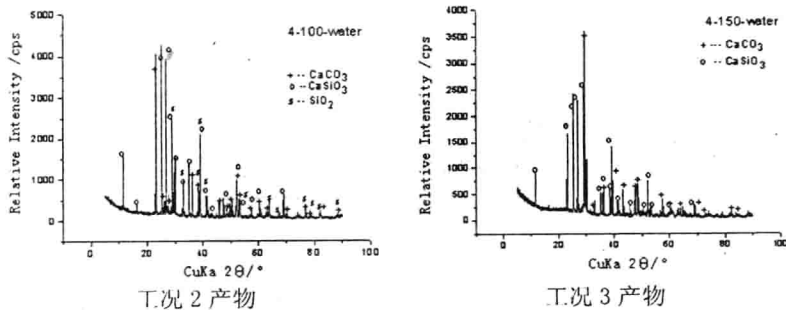


图 5 反应后残余物中部分颗粒的微观形貌

3.1.2 硅灰石直接碳酸化产物特征

硅灰石液相直接碳酸化不同试验条件下产物的 XRD 图谱如下:



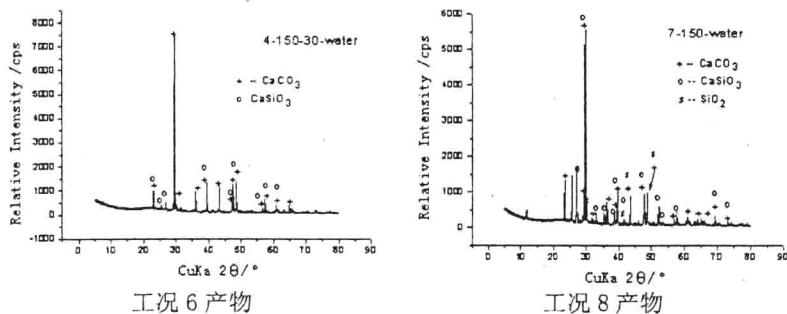


图 6 硅灰石直接碳酸化产物 XRD 图谱

在硅灰石液相直接碳酸化的产物中明显有大量的碳酸钙生成,从理论上讲,同时应该有二氧化硅的生成,但XRD检测结果中二氧化硅的峰并不明显,这可能是由生成的二氧化硅不具有完整的晶体结构所致。为了进一步研究生成产物的形貌特征,对 $<30\mu\text{m}$ 的实验工况的产物进行场发射扫描电镜分析(图 7),放大5000倍的照片显示有很多菱形的碳酸钙晶体,说明在此条件下硅灰石和二氧化碳确实发生了反应,而且反应程度比较高。菱形晶体旁有很多更细碎不规则的小颗粒是二氧化硅,这也验证了产物中有二氧化硅存在。

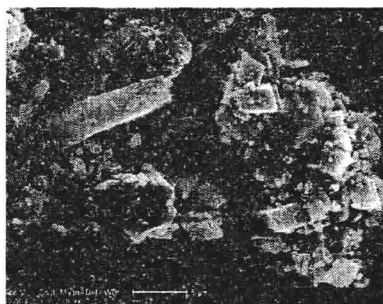


图 7 直接碳酸化工况 6 产物的显微照片

3.2 二氧化碳矿物碳酸化转化率

叶蛇纹石二氧化碳矿物碳酸化转化率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{276 \times 4.962 \times (M_1 - M_2)}{54M_1 + 144M_2} \times 100\%$$

硅灰石二氧化碳矿物碳酸化转化率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{40 \times (M_1 - M_2)}{44 \times 0.3 \times M_2} \times 100\%$$

式中: η 碳酸化转化效率(摩尔转化率); M_1 - M_2 目标产物热分解温度区间质量变化(g); M_2 热分解后残余物的质量(g)

3.2.1 温度对反应的影响

图 8 表示反应温度对二氧化碳矿物碳酸化转化率的影响。50℃和 100℃温度时的碳

酸化转化率非常小，叶蛇纹石基本上为零；当温度达到 150℃ 时，碳酸化转化率迅速上升到。而进一步升温到 200℃ 时，叶蛇纹石碳酸化转化率反而有所下降到 28.15%。由此可以得到叶蛇纹石反应的最佳温度区间为 150℃—200℃。矿物碳酸化反应的最佳温度应该在 150℃ 左右，这也与文献[9]的参考温度 155℃ 一致。对照两者可以看出，两者的曲线相比有相同的趋势：在 50-150℃ 的温度范围内，碳酸化转化率随着温度的升高而升高，当温度高于 150℃ 时，碳酸化转化率先增加后减少，这是因为：(i) 矿化反应速率常数随着温度的升高而增大。(ii) 矿石样品在反应溶液中的溶解随着温度的增加而增加。但是，由于二氧化碳在溶液中的溶解度随温度的增加而减小，因此当达到一定温度以后，随着温度的升高矿物碳酸化转化率反而减少。

硅灰石在温度比较低的情况下，转化率比较低，随温度的上升，转化率增加也比较快，在 150℃ 和 200℃ 已有较高的转化率，分别为 37.7% 和 57.9%。这个结果与 Wouter J.J. Huijgen 的结果总体一致^[11]。

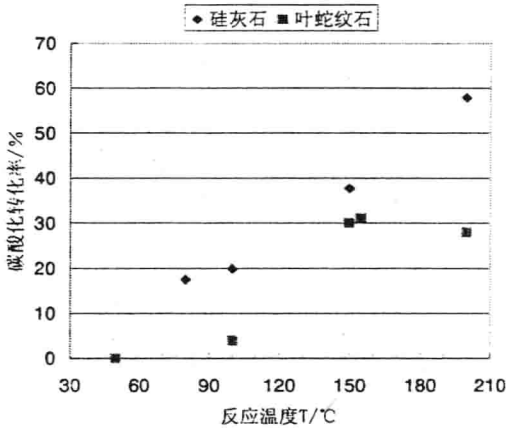


图 8 反应温度对矿物碳酸化转化率的影响（硅灰石 P=4MPa；叶蛇纹石 P=7MPa）

3.2.2 压力对反应的影响

在二氧化碳矿物碳酸化反应过程中，其碳酸化转化率与反应压力直接相关。实验中将反应压力由 2MPa 增加到 10MPa，其他实验条件不变，两种矿物碳酸化转化率的变化如图 9。从图中可以看出两种矿石转化率随着反应压力的增加而增加。在其他条件不变的情况下，蛇纹石在 7MPa 压力下的转化率为 31.05% 而 10MPa 压力下的转化率则达到了 42.1%。其主要原因是二氧化碳在其超临界 (>7.3MPa) 状态下为液相，其活性与其在水溶液中的溶解度都比亚临界状态下 (<7.3MPa) 高 (CO₂ 为气相)，并且反应压力的增加有利于反应速率常数的提高，因此提高了矿化反应速率，从而提高了碳酸化转化率。在二氧化碳的亚临界状态下，硅灰石仍有较好的转化率，这比起蛇纹石对压力的要求（一般要在 10.0MPa 下才有较好的转化率）明显降低了很多，由图中可以看出：在 4.0MPa 到 6.0MPa 之间转化率由较大增加，6.0MPa 以后趋于稳定，6.0MPa 下转化率即达到 57.2%。