

新型柴油机尾气净化载体及其再生性能研究*

樊子民^{1,2} 王晓刚¹ 强云霄³ 王朝阳³ 孙尚斌⁴

(1. 西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学通信与信息工程学院, 陕西 西安 710054;

3. 陕西省产品质量监督检验所, 陕西 西安 710054; 4. 陕西航天建筑工程公司, 陕西 西安 710014)

摘要 用三维贯通网络结构的 SiC 多孔陶瓷作为柴油机尾气微粒净化用载体材料, 研究了 SiC 多孔陶瓷的性能及其对柴油机尾气微粒净化效率及再生性能。结果表明, 所制备的 SiC 多孔陶瓷以 α -SiC、 β -SiC 和 Si 等为主晶相, 具有宏孔(主孔)和微孔相结合的孔结构和良好的导电性能; SiC 多孔陶瓷用作柴油机尾气净化载体材料, 在通电和不通电 2 种情况下, 可以实现对柴油机尾气微粒的过滤和净化。静态再生实验结果表明, 供氧时再生效率可达 93%; 动态再生实验结果表明, 通 20 V 电压 150 s 后净化效率能达到 76%, 且背压始终小于 380 Pa, 说明通电时 SiC 多孔陶瓷的加热效果良好, 通电时可以实现微粒持续的过滤、净化, 同时使多孔陶瓷载体处于持续的再生状态。

关键词 SiC 多孔陶瓷 柴油机尾气 载体 再生

Study on a novel carrier for diesel exhaust purification and its regeneration efficiency FAN Zimin^{1,2}, WANG Xiaogang¹, QIANG Yunxiao³, WANG Zhaoyang³, SUN Shangbin⁴. (1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054; 2. School of Communication and Information Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054; 3. Shaanxi Provincial Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Xi'an Shaanxi 710054; 4. Shaanxi Astronautics Construction Engineering Company, Xi'an Shaanxi 710014)

Abstract: SiC porous ceramics with three-dimensional solid net framework structure was applied as carrier for purifying particles in diesel exhaust. The purification performance and regenerability of this carrier was studied. The results showed that α -SiC, β -SiC and free Si were the main crystalline phase of SiC porous ceramics. The main pore diameter was about 300-400 μm with micropore uneven distributed throughout the porous body. The carrier had excellent electric conductivity, so it was a perfect carrier material for purifying particles in diesel exhaust. The particle in diesel exhaust could be filtered and purified in both cases of porous ceramics electrified or not. Static regeneration experiment showed that regeneration efficiency could reach to 93% or more under aerobic conditions. Dynamic regeneration experiment showed that purifying efficiency could reach to 76% at 20 V for 150 s, and the residual pressure still lower than 380 Pa. The SiC porous ceramic could achieve particulate filtration and purification while the porous ceramics were in a state of constant regeneration when electric current was applied.

Keywords: SiC porous ceramics; diesel exhaust; carrier; regeneration

柴油机尾气中的 CO、HC 等有害气体含量约为汽油车的 1/10, 微粒排量高达汽油机的 30~80 倍。微粒的有害成分主要为碳颗粒物, 具有直径小、比表面积大、吸附力强、能吸附多环芳香烃等特点, 其组成的 90% 以上为致癌物质, 严重污染大气, 危害人类健康^[1]。近年来, 各国最新排放标准中对碳颗粒的控制越来越严格。为此, 国内外正积极探索有效去除碳颗粒的途径, 主要有有机内净化技术和机外净化技术(后处理技术)。机内净化技术通过采用清洁燃烧技术、清洁燃料等方式可以大大降低颗粒的含

量, 但当排放标准从欧 III 提高到欧 IV/V 时, 已有机内净化技术无法使微粒排放达标^[2], 甚至造成微粒总质量减少数量反而增加, 导致危害增大的现象。为了符合排放要求, 必须采用后处理技术^[3], 微粒过滤器是最主要和最有效的一种微粒后处理技术。微粒过滤器利用多孔陶瓷载体及其催化剂能对颗粒进行有效捕集和氧化(或还原), 同时配有再生系统能保证过滤器长期反复使用。催化载体种类繁多^[4-7], 堇青石是目前应用最广泛的催化载体材料, 但其存在耐热性能和耐化学腐蚀性性能差、热导率低、再生时

第一作者: 樊子民, 男, 1977 年生, 博士研究生, 讲师, 主要从事先进无机材料和金属材料的制备与应用研发工作。

* 陕西省科学技术研究发展计划项目(No. 2009K06-09)。

易产生热斑等问题^[8]。过滤器使用一段时间后需要再生,再生方法主要有逆向喷气再生、红外线加热再生、喷油助燃再生、电加热再生(外发热体加热)、微波加热再生、燃料添加剂再生和连续再生等^[9-15],但这些再生技术存在加热不均匀、效率低、过程繁琐、辅助设施庞杂等问题。为了有效地解决上述问题,笔者利用 SiC 的优异性能^[16,17],研制开发了一种用于柴油机尾气净化器的具有电致发热功能的载体材料——SiC 多孔陶瓷^[18,19],用其替代传统的不导电的载体材料。由于柴油机尾气颗粒带电,当用该陶瓷作为尾气净化载体使用时,能使颗粒的捕集和去除变得更有效、更方便。当尾气通过该多孔陶瓷时,由于孔道拦截、吸附和静电引力作用使碳粒沉积在多孔体内,碳粒能通过原位加热燃烧除去,从而实现尾气持续过滤/再生,为柴油机尾气治理提出了一种新思路。

1 实验部分

1.1 SiC 多孔陶瓷的制备及性能测试

选用有机网格作为前驱体,将调制好的陶瓷料浆涂覆在有机网格上,使网格和陶瓷浆料同时形成网络结构而得到坯体,坯体经 100 ℃ 固化,800 ℃ 预烧,2 250 ℃ 烧成后得到试样。用煮沸法测其气孔率;用欧姆法测其电阻率;用日本理学公司生产的 JCSA-733 型电子扫描显微镜观测其平均孔径及骨料间结合状况;用岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射(XRD)仪分析其物相组成。

1.2 模拟气体净化实验

在不用涂覆催化剂的情况下,利用 SiC 多孔陶瓷的电致发热功能,将其安装在自行研制的循环式加热器气体净化装置中,选取柴油机排放的尾气为气源,考察对柴油机尾气的净化能力和再生性能,

装置见图 1。首先是在不电加热的情况下,考察不同气孔率的 SiC 多孔陶瓷对气体中颗粒的净化效率(用 YD-99 型数字式排气烟度计测定柴油机排气烟度,根据尾气通过过滤装置前后的烟度变化率(即净化效率)来表征 SiC 多孔陶瓷对颗粒的捕集能力,净化效率反映了多孔陶瓷对尾气中微粒的捕集能力),实验用尾气起始烟度为 3.2,流速为 1 m/s,一段时间后,给 SiC 多孔陶瓷通电,以多孔陶瓷在不同时间的质量变化来考察其净化和再生能力,即对应净化效率和再生效率(再生是指随多孔陶瓷内捕集的微粒逐渐增多到一定值时,柴油机工作状态明显恶化,需要去除所捕集的微粒,使多孔陶瓷恢复净化微粒能力的过程,其基本原理是使微粒发生氧化反应变成 CO₂ 排入大气,因而再生效率是指再生前后的微粒的质量变化率,反映了去除微粒的能力)。

2 结果分析与讨论

2.1 SiC 多孔陶瓷显微结构分析

优选一組性能较优的 SiC 多孔陶瓷作为载体,其气孔率约为 35%~72%,其断面形貌见图 2。从图 2 可见, SiC 多孔陶瓷主孔道(宏孔)呈三维贯通网络结构,孔道极有规律的纵(图 2 中的 B)横(图 2 中的 A)弯曲交错排布,孔壁致密,主孔道孔径为 300~400 μm,这是有机网格分解气化形成的。根据压汞仪测试结果, SiC 多孔陶瓷中分布着气孔率约为 12% 的小于 180 μm 的微孔道,微孔道不均匀地分布在多孔体中,每个微孔道通过多个窗口与其他孔道相连。这种主孔与微孔结合的孔结构对流体中颗粒有良好的净化效果,当柴油机尾气经过多孔陶瓷时,主孔能使气体快速通过,大部分颗粒由于受到孔道的碰撞、拦截、吸附等作用而被捕集,一些

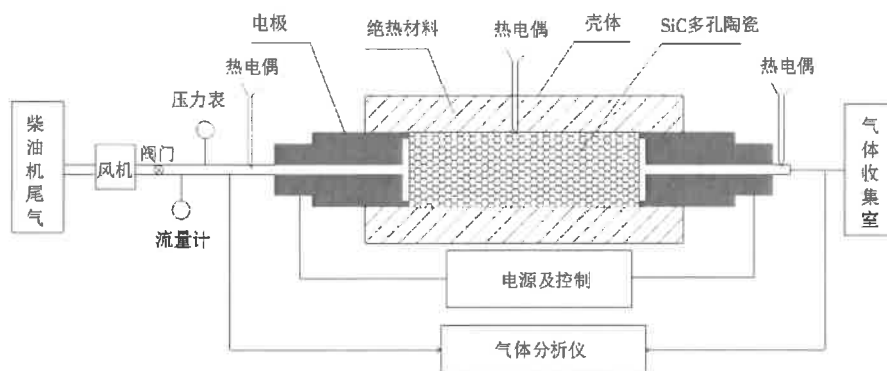


图 1 柴油机尾气净化及再生装置

Fig. 1 Sketch of gas purification and regeneration setup

较小的颗粒被微孔吸附、拦截,从而大大提高过滤效率。

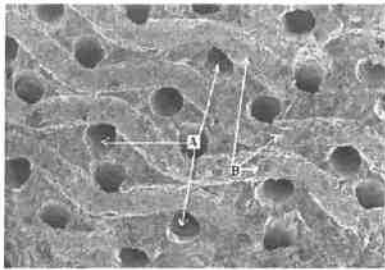


图2 SiC多孔陶瓷显微结构

Fig. 2 Microphoto of SiC porous ceramics

2.2 SiC多孔陶瓷物相分析

制备的SiC多孔陶瓷XRD谱图见图3。由图3可知,试样的结晶良好,其晶相主要由 α -SiC、 β -SiC和Si组成。SiC约为91%(质量分数,下同),其中 β -SiC约12%,配方原有50%的 α -SiC,可知在烧成过程中有 α -SiC和 β -SiC晶相生成;试样内存在8%的Si,表明烧结后期主要是未反应的Si填充部分孔道,这也是由反应烧结的特点决定的,SiC和Si作为半导体材料,尤其是 β -SiC的生成增加了试样良好的导电能力,根据伏安法测试结果,所制备的试样的电阻率约为 $0.172\ \Omega\cdot\text{cm}$,该电阻率值的多孔陶瓷通电所需的电压车载蓄电池完全可以满足。因此,该多孔陶瓷适合用作柴油机尾气净化用载体材料,并且可以在通电的情况下实现尾气的持续过滤、净化,同时实现使多孔陶瓷处于持续的再生状态。

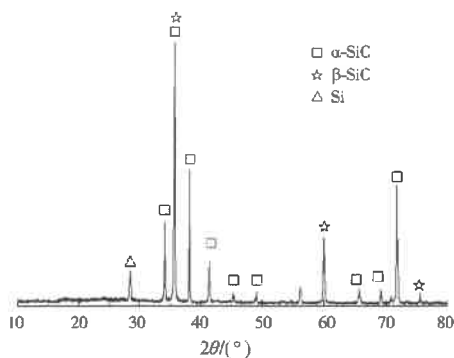


图3 SiC多孔陶瓷XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of SiC porous ceramic

2.3 不通电时对微粒捕集能力分析

在不通电的情况下,选取柴油机排放的尾气为气源,用不同气孔率的SiC多孔陶瓷为过滤材料进行尾气净化实验,通气60 s时的实验结果如图4所示。随着试样气孔率的升高,由于尾气中颗粒与试样接触的面积增大,对微粒的捕集能力也不断提高,说明调整气孔率和多孔陶瓷的厚度可以实现柴

油机尾气中微粒的捕集。

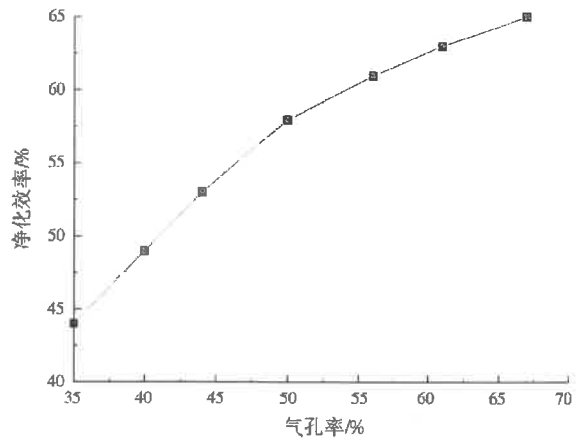


图4 气孔率与净化效率的关系

Fig. 4 The relationship between porosity with purification efficiency

2.4 通电时对微粒捕集能力和再生性能分析

静态再生实验:选用气孔率约为65%的SiC多孔陶瓷作为柴油机排放的尾气净化再生用载体,让柴油机尾气持续通过试样,由于SiC多孔陶瓷不断捕集尾气中的碳颗粒,试样质量不断增加,当净化器背压达到2 000 Pa时开始给SiC多孔陶瓷通电,电压为15 V,考虑到试样中的颗粒燃烧的充分性,考察了供氧及未供氧的2种条件下的再生情况。再生前试样质量增加16.35 g,实验结果见图5。从图5可知,在供氧及未供氧条件下,SiC多孔陶瓷的再生效率曲线的趋势是一致的,在供氧条件下,尾气中的微粒氧化燃烧得更加充分,最高再生效率可达93%。150 s后,曲线趋于平缓,说明再生基本完成。

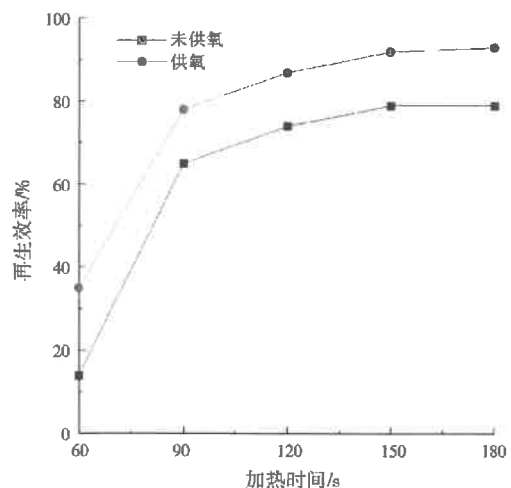


图5 静态再生时加热时间与再生效率的关系

Fig. 5 The relationship between heating time with regeneration efficiency in static regeneration

动态再生实验:实验开始试样就通电,分别考察了15、20 V下的再生效率,实验结果见图6。从图6可知,随着加热时间的增加,再生效率也随之提高,当达到150 s时趋于稳定;随着电压的升高再生效率升高,最高再生效率达到76%,过滤器背压始终小于380 Pa,说明通电时,SiC多孔陶瓷的加热效果良好,能快速将微粒加热到再生温度,实现微粒的氧化燃烧,在实现微粒过滤、净化的同时可以使其处于持续的再生状态。

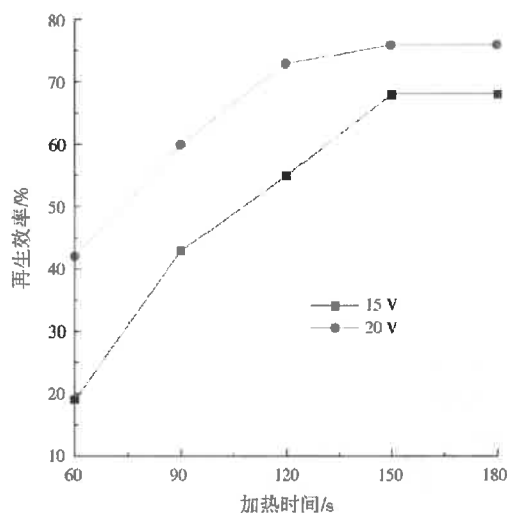


图6 动态再生时加热时间与再生效率变化曲线
Fig. 6 The relationship between heating time with regeneration efficiency in dynamic regeneration

3 结论

(1) 所制备的SiC多孔陶瓷是 α -SiC、 β -SiC和Si为主晶相的多孔陶瓷,具有呈三维贯通网络结构宏孔和不均匀分布的微孔相结合的孔结构,具有良好的导电性能,可以用作柴油机尾气净化载体材料。

(2) 在通电和不通电的情况下,SiC多孔陶瓷可以实现对柴油机尾气微粒的过滤、净化;通电时,可以使多孔陶瓷处于持续的微粒的过滤、净化和再生状态。

参考文献:

- [1] TOSHIKAKI S, AKIHIDE O, SHOGO S, et al. Development of high durability diesel particulate filter by using SiC fiber[J]. Nippon Hakuyo Kikan Gakkai Getsurei Koenkai, 2000, 35(2): 32-37.
- [2] 王伟,杜传进.车用柴油机四效催化转化装置的研究与进展[J]. 交通科技, 2006(1): 37-40.
- [3] 王宇,杨海真,王峰.柴油机机外净化技术发展现状及展望[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(1): 72-78.
- [4] 张健,李程,吴贤,等.金属纤维多孔材料在机动车尾气净化器

- 中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(Z3): 378-382.
- [5] 陈颖,聂祥仁.汽车尾气净化器用金属载体研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(2): 22-24.
- [6] 明轩.汽车尾气净化器用催化剂发展动向[J]. 上海汽车, 1999(7): 17-19, 23.
- [7] 李强,陈祥.汽车尾气净化器载体及涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 23-27.
- [8] BACHIORRINI A. New hypotheses on the mechanism of the deterioration of cordierite diesel filters in the presence of metal oxides [J]. Ceramics International, 1996, 22(1): 73-77.
- [9] 资新运,宁智,欧阳明高.柴油车微粒捕提器逆向喷气再生的关键技术[J]. 内燃机工程, 2002, 23(6): 70-73.
- [10] 石锦芸,孟金来.粉末冶金微孔过滤器及其再生技术研究[J]. 拖拉机与农用运输车, 2008, 35(4): 77-79.
- [11] 许益存,浦甲辰,许钰龙,等.柴油机尾气净化装置中利用微波加热再生技术的研究[J]. 农机化研究, 2007(1): 215-217.
- [12] 李军,秦大同,汤文生,等.柴油发动机排气微粒过滤器微波再生净化理论分析[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2007, 39(5): 170-173.
- [13] 周庆辉,纪威,周从矩.柴油机排气微粒净化装置的研制与再生技术的研究[J]. 拖拉机与农用运输车, 2006, 33(4): 54-55.
- [14] YORK A, COX J, WATLING T, et al. Development and validation of a one-dimensional computational model of the continuously regenerating diesel particulate filter (CR-DPF) system[J]. SAE Transactions, 2005, 114(4): 409-418.
- [15] SUBHASIS B, SHAOHUA H, VISHAI. V, et al. Physical properties of particulate matter (PM) from late model heavy duty diesel vehicles operating with advanced PM and NO_x emission control technologies[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(22): 5622-5634.
- [16] SORENSON S C, JAKOB W H. Flow characteristics of SiC diesel particulate filter materials[R]. Warrendale, PA: SAE, 1994.
- [17] ADLER J. Ceramic diesel particulate filter[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005, 2(6): 429-439.
- [18] 王晓刚,樊子民.电致发热SiC多孔陶瓷制备工艺与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2004(6): 106-109.
- [19] 樊子民,王晓刚,任建勋,等.电致发热SiC多孔陶瓷制备研究[J]. 硅酸盐通报, 2005(6): 112-115.

编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2011-01-14)

APEC 首例低碳城镇示范项目落户天津

在日前举行的“APEC 低碳示范城镇论坛”上,天津于家堡金融区“APEC 首例低碳城镇示范项目”正式启动。同时,于家堡金融区运营公司天津新金融投资有限公司还分别与银河创新资本管理公司、达华世纪低碳研究院、山西盛科投资公司以及日本日建公司签署了低碳城镇发展战略合作协议,并建立了低碳产业基金。

据介绍,从去年8月份开始,我国在天津等5省8市开展低碳省区和城市的试点工作。于家堡金融区作为天津金融改革重点项目之一,在2010年6月9日被确定为“APEC 首例低碳城镇示范项目”。国家能源局副局长钱智民表示,我国计划到2015年建成100座新能源城市,200个绿色能源示范县,1000座新能源示范区和10000个新能源示范村,形成新能源运用的局部优势示范区域。

(摘自《经济参考报》2011-07-11(8))