油焦浆发动机排气中的颗粒物特性分析

向立明 李兴虎

(北京航空航天大学 交通科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 运用扫描电子显微镜、X 射线能谱仪和热重分析仪对油焦浆和 0# 柴油燃烧产生的颗粒物样品以及制备油焦浆用的石油焦颗粒样品进行了检测和分析. 研究结果表明:油焦浆燃烧产生的颗粒物排列稀疏,柴油燃烧产生的颗粒物互相粘结,排列紧密. 油焦浆燃烧产生的颗粒物尺寸比石油焦颗粒稍大,比柴油燃烧产生的颗粒物稍小. 油焦浆燃烧产生的颗粒物表面 C,O 和 S 3 种主要元素含量与柴油燃烧产生的颗粒物表面 3 种主要元素含量比较接近,但 C 和 S 元素含量比石油焦颗粒低,O 元素含量比石油焦颗粒高. 油焦浆燃烧产生的颗粒物挥发分含量比石油焦颗粒多,但比柴油燃烧产生的颗粒物少;固定碳含量比石油焦颗粒少,比柴油燃烧产生的颗粒物多. 最后,油焦浆燃烧产生的颗粒物与柴油燃烧产生的颗粒物中固定碳着火和燃尽温度比较接近,但都比石油焦颗粒中固定碳着火和燃尽温度高.

关 键 词: 柴油; 石油焦; 发动机; 颗粒物排放

中图分类号: TK 421.5

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2011)11-1421-04

Analysis of features of particulate matters emitted from engine fueled with petroleum coke slurry

Xiang Liming Li Xinghu

(School of Transportation Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Scanning electron microscope, X-ray energy dispersive spectroscopy and thermal gravimetric analyzer were used to detect the surface structure, chemical component and combustion characteristics of petroleum coke particulate matter (PM) samples and PM samples from the exhausts of engine fueled with petroleum coke slurry (PCS) and No. 0 diesel fuel respectively. The results show that PM samples from PCS array sparsely, but PM samples from diesel array closely, cohering mutually. The diameter of PM from PCS is somewhat bigger than that of petroleum coke PM, but in some sort smaller than that of PM from diesel. The superficial major element contents of PM from PCS, such as C, O and S element, are close to those of PM from diesel. But the C and S element contents of PM from PCS are lower than those of petroleum coke, and O element content is higher than that of petroleum coke. The volatile component concentration of PM from PCS is higher than that of petroleum coke, but lower than that of PM from diesel. The fixed carbon content of PM from PCS is lower than that of petroleum coke, but higher than that of PM from diesel. The ignition temperature and burnout temperature of fixed carbon content of PM from PCS and diesel are similar, but both are higher than those of petroleum coke.

Key words: diesel fuels; petroleum coke; engines; particulate emissions

当前,能源供给日趋紧张,2009 年我国石油消费量的一半以上依靠进口[1]. 为缓解这种供需紧张的局面,各种代用燃料的探索受到了广泛的关注. 石油焦是石油炼制的残留物,随着石油消费

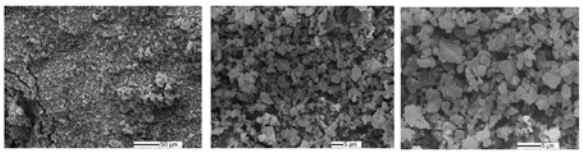
收稿日期: 2011-01-13; **网络出版时间**: 2011-11-23 15:07; **DOI**: CNKI:11-2625/V.20111123.1507.012
网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20111123.1507.012.html
基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAA09B05)
作者简介: 向立明(1975 -),男,湖南邵阳人,博士生,xlm106@ae.buaa.edu.cn.

量的增加,石油焦的产量也增加. 为了节省能源,石油焦主要被用于热力发电[2]和窑炉的油焦浆燃料[3],但很少见到有将油焦浆用在压燃式内燃机中燃烧的报道. 为此,本课题组开发了一套油焦浆燃料供给系统,并将其应用于 R180 柴油机上,实现了油焦浆压燃式内燃机的稳定运转;关于油焦浆压燃式内燃机动力性、经济性、气体排放物以及排气烟度等的研究已在作者的其他论文中进行了介绍[4],故本文将针对其颗粒排放物特性进行分析. 发动机的颗粒排放物是大气的重要污染源,且对人体健康极其有害,颗粒物被人吸入肺部,能引发各种呼吸系统炎症,国内外对于柴油和生物柴油燃烧后的颗粒排放物特性进行了研究报道[5-10],但对于油焦浆在发动机燃烧后其颗粒排放物特性的研究未见报道. 由于油焦浆是固液混合的浆体燃料,其滞燃期较长,其中石油焦颗粒在燃烧室中难以完全燃烧,其排出后将对大气造成污染. 因而,很有必要对油焦浆发动机排气中的颗粒物特性进行分析,以便采取相应措施使其在燃烧室中尽可能多的燃烧,或者采取相应的后处理措施,使其尽可能少的排到大气中.

研究中使用的油焦浆由平均粒径约为 2 μm 的石油焦颗粒与 0#柴油、微量添加剂混合而成,其中石油焦约占总质量的 30%,0#柴油约占总质量的 70%. 本文将对油焦浆和 0#柴油在发动机燃烧后的颗粒排放物,以及用于制备油焦浆的石油焦颗粒进行形貌分析、表面主要元素分析和热重分析. 其中发动机颗粒排放物是直接收集附着沉淀在发动机排气管壁的微粒,没有采用排气稀释取样系统收集样品,故收集的颗粒物在排气过程中的有可能发生碰撞和合并.

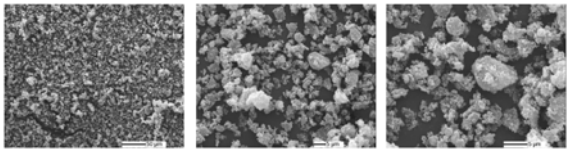
1 颗粒物的形貌分析

本文采用英国 CamScan3400 扫描电子显微镜,对 3 种颗粒物样品进行形貌分析. 3 种颗粒物样品在扫面电镜分析前均进行了相应的表面喷金处理. 图 1 是制备油焦浆用的石油焦颗粒的微观形貌,从 10000 倍放大图上可以看出石油焦颗粒粒径最小的只有约 0.3 μm 左右,最大的约达8 μm 左右,大多数粒径集中在 2 μm 左右. 而且,石油焦颗粒表面很干净,没有任何附着物,并且颗粒形状都是棱角分明,比较疏松的堆积在一起. 图 2 是油焦浆燃烧产生颗粒物的微观形貌,从5000倍和 10000 倍放大图中可以看出颗粒物排列稀疏,且颗粒物表面覆盖着少量的絮状可溶性有机物. 这是由于油焦浆中部分没有完全燃烧的石油焦颗粒随废气排出燃烧室,随着废气气流的运动,没完全燃烧的石油焦颗粒分散在排气中,且颗粒表面吸附着没有完全燃烧的 HC 化合物形成的絮状可溶性有机物. 因而,最后从排气管收集到的颗粒排放物排列稀疏,且颗粒粒径比制备油焦浆用的石油焦颗粒粒径稍大些. 图 3 是 0#柴油燃烧产生颗粒物的微观形貌,从 5000 倍和 10000 倍放大图中可以看出颗粒排放物排列紧密,且颗粒物之间是粘结在一起的,颗粒物表面覆盖着大量的絮状可溶性有机物,颗粒粒径也比油焦浆燃烧产生的颗粒排放物粒径要大一些. 这是由于 0#柴油燃烧初期生成的碳烟粒子没完全燃烧,排出燃烧室后互相碰撞堆积形成更大的颗粒,且颗粒表面吸附大量的未完全燃烧的 HC 化合物形成的可溶性有机物,这些有机物是相互连接的. 因而颗粒排放物是互相粘结在一起的,且排列得比较紧密. 从这些图和分析可知,油焦浆发动机的排放颗粒物主要是没有完全燃烧的石油焦颗粒吸附部分没有完全氧化的 HC 化合物而形成的. 减少颗粒物生成的措施可以通过增大发动机的喷油提前角,尽可能延长油焦浆中的石油焦颗粒在燃烧室中的停留时间,也可以通过增大发动机的压缩比等措施升高燃烧室的温度,来提高油焦浆中石油焦颗粒的燃烧效率.



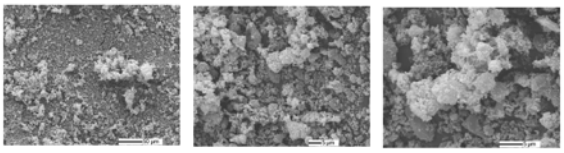
a 1000 倍 b 5000 倍 c 10000 倍

图 1 制备油焦浆用的石油焦颗粒的微观形貌



a 1000 倍 b 5000 倍 c 10000 倍

图 2 油焦浆燃烧产生颗粒物的微观形貌



a 1000 倍 b 5000 倍 c 10000 倍

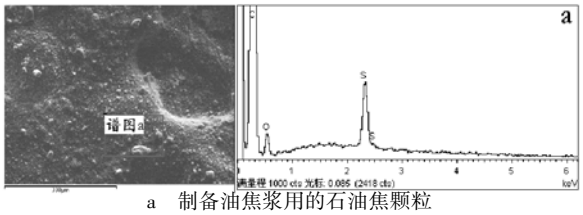
图 3 0#柴油燃烧产生颗粒物的微观形貌

2 颗粒物表面的主要元素分析

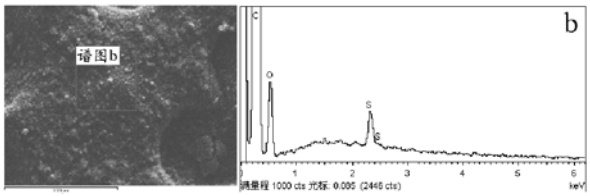
前面对颗粒物的形貌特征进行了分析,为了进一步了解颗粒物表面的主要元素含量,本文采

用英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司的 X 射线能谱仪 INCAPentaFET-x3,进行了 3 种颗粒物样品表面的主要元素分析. 由于目前 X 射线能谱仪元素检测范围通常是 Be ~ U,且定量分析精度较差[11-12]. 因而,本次试验中没有检测 H 元素和其他含量极少的微量元素的含量,只检测出 3 种颗粒物表面 C,O 和 S 3 种主要元素的含量.

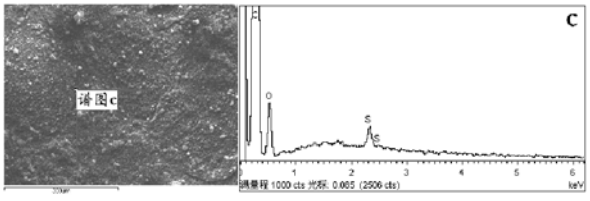
图 4 是 3 种颗粒物样品的能谱图. 从元素分析结果可得,石油焦颗粒表面主要元素 C,O 和 S 含量分别为 91.6% ,6.96% 和 1.98%;油焦浆燃烧产生的颗粒物表面主要元素 C,O 和 S 含量分别为 84.73% ,14.50% 和 0.77%;柴油燃烧产生的颗粒物表面主要元素 C,O 和 S 含量分别为 86.40% ,13.10% 和 0.50%. 由于石油焦是石油炼制的最终副产品,因而其 C 和 S 含量最高. 油焦浆燃烧产生的颗粒物和柴油燃烧产生的颗粒物表面 3 种主要元素 C,O 和 S 含量比较接近,其中 O 元素含量都高于石油焦颗粒,这是由于发动机颗粒排放物表面都吸附没有完全氧化的 HC 化合物,从而导致 O 含量增加. 从以上分析可知,油焦浆燃烧产生的颗粒物主要是没完全燃烧的石油焦颗粒吸附没有完全氧化的 HC 化合物而形成,这进一步验证了扫描电镜中形貌分析的推论.



a　制备油焦浆用的石油焦颗粒



b　油焦浆燃烧产生的颗粒物



c　0#柴油燃烧产生的颗粒物

图 4　颗粒物的能谱图

3　颗粒物的热重分析

颗粒物的氧化特性是颗粒物后处理系统设计的主要依据. 因此,本文采用德国 NETZSCH STA449C 热重分析仪对上述的 3 种颗粒物样品进行了热重分析. 分析时将热重分析仪升温速率设定为 20 ℃/min,从室温加热至 800 ℃,通入气氛为空气,流量为 40 ml/min. 图 5 为 3 种颗粒物样品的热重分析图,图中曲线为热重曲线. 根据文献[13]的方法来确定颗粒物的质量损失百分率,以及质量变化的起始温度和终止温度. 3 种颗粒物样品热重曲线都有两个下降区间,只是石油焦颗粒热重曲线中的第 1 个下降区间变化不大,其他两种颗粒变化较大. 热重曲线的第 1 个下降区间,为颗粒挥发分随着温度升高开始挥发导致质量下降的区间,通过第 1 个下降区间,可以确定颗粒物中挥发分的含量. 热重曲线的第 2 个下降区间,为颗粒中固定碳与空气中的氧气反应的区间,通过第 2 个下降区间,可以确定颗粒物样品中固定碳的含量. 最后,随着温度升高热重曲线没有变化的剩余物为灰分.

图 5 中曲线①是制备油焦浆用的石油焦颗粒的热重曲线,石油焦颗粒中挥发分在大约 144 ℃时开始析出,到大约 269 ℃时析出完,挥发分含量约为 1.29% ,紧接着石油焦颗粒质量又有少量增加,这是由于吸收了氧,增加了氧的含量[14]. 石油焦颗粒中固定碳质量变化的起始温度大约是 490 ℃,终止温度约为 665 ℃,固定碳含量约为 95.3% ,最后剩余物为灰分. 曲线②是油焦浆燃烧产生的颗粒物的热重曲线,颗粒物中挥发分在大约 149 ℃时开始析出,到大约 357 ℃时析出完,挥发分含量约为 4.58% ,固定碳质量变化的起始温度约为 518 ℃,终止温度约为 725 ℃,固定碳含量约为 93.9% ,最后剩余物为灰分. 曲线③为 0#柴油燃烧产生的颗粒物的热重曲线,颗粒物中挥发分在大约 163 ℃时开始析出,到大约 434 ℃时析出完,含量约为 10.43% ,固定碳质量变化的起始温度大约为 535 ℃,终止温度约为 727 ℃,固定碳含量约为 88.86% ,最后剩余物为灰分.

由以上热重分析可知,油焦浆燃烧产生的颗粒物中固定碳含量稍低于石油焦颗粒,但高于柴油燃烧产生的颗粒物;挥发分含量高于石油焦粉颗粒,但低于柴油燃烧产生的颗粒物;灰分含量低于石油焦颗粒,但高于柴油燃烧产生的颗粒物. 这再一次证明了油焦浆燃烧产生的颗粒物是油焦浆在发动机燃烧室燃烧过程中,没完全燃烧的石油焦颗粒吸附了没完全燃烧的 HC 化合物而形成的. 另外,石油焦粉中的固定碳在大约 490 ℃时就开始燃烧,到大约 665 ℃时就燃尽了. 可油焦浆和柴油燃烧产生的颗粒物中固定碳在 500 ℃之后才开始燃烧,到 700 ℃之后才燃尽. 这可能是由于石

油焦颗粒挥发分含量少,当加热时挥发分很快吸热析出,石油焦粉颗粒中固定碳较早地吸热,因而使得固定碳着火和燃尽温度提前. 其他 2 种颗粒由于挥发分含量较多,导致挥发分吸热析出时间较长,固定碳开始吸热时间推后,因而固定碳开始燃烧和完全燃尽时间也推后. 这样,着火温度和燃尽温度也就较高. 因而,要降低油焦浆燃烧产生的颗粒排放物,必须对油焦浆发动机进行进一步改良,提高油焦浆中石油焦粉颗粒的燃烧效率,在源头上减少颗粒排放物.

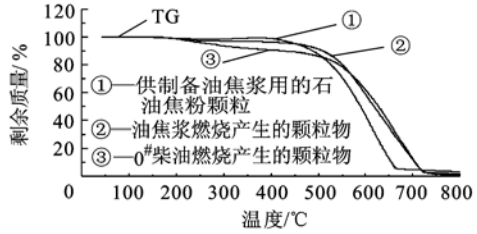


图 5 颗粒物的热重分析图

4 结 论

1) 油焦浆燃烧后产生的颗粒物主要由没完全燃烧的石油焦颗粒和少量吸附在其表面的没有完全氧化的 HC 化合物组成,且颗粒物排列比较稀疏,其粒径比制备油焦浆的石油焦颗粒稍大,但比柴油燃烧产生的颗粒物稍小. 柴油燃烧产生的颗粒物吸附了较多的没完全燃烧的 HC 化合物,且排列得比较紧密.

2) 油焦浆燃烧产生的颗粒物表面 C,O 和 S 3 种主要元素含量与柴油燃烧产生的颗粒物表面 3 种元素含量比较接近. 但是,油焦浆燃烧产生的颗粒物表面 C 和 S 元素含量比制备油焦浆用的石油焦颗粒低,O 元素含量比制备油焦浆用的石油焦颗粒高.

3) 油焦浆燃烧产生的颗粒物中挥发分含量高于制备油焦浆用的石油焦颗粒,但低于柴油燃烧产生的颗粒物;固定碳含量低于制备油焦浆用的石油焦颗粒,但高于柴油燃烧产生的颗粒物. 另外,油焦浆燃烧产生的颗粒物中固定碳着火和燃尽温度与柴油燃烧产生的颗粒物中的固定碳比较接近,但都高于制备油焦浆用的石油焦颗粒中固定碳着火和燃尽温度.

参考文献 (References)

[1] BP. BP statistical review of world energy 2010[EB/OL]. London, UK: BP, 2010. http://www. bp. com/sectiongenericarticle. do? categoryId = 9033088&contentId = 7060602

[2] Wang J, Anthony E J, Abanades J C. Clean and efficientuse of petroleum coke for combustion and power generation [J]. Fuel, 2004, 83: 1341 – 1348

[3] 贾海龙,杨会宾,夏刚. 油焦浆在回窑炉上的应用研究[J]. 轻金属,2008(7):20 – 22
Jia Hailong, Yang Huibin, Xia Gang. Applied experiment of petroleum coke residue slurry in rotary kiln [J]. Light Metals, 2008(7): 20 – 22(in Chinese)

[4] 向立明,李兴虎,毕芸,等. 油焦浆应用于柴油机燃料供给系统的改进研究[C]//中国内燃机学会. 中国内燃机学会第八届学术年会论文集. 上海:同济大学出版社,2010:77 – 80
Xiang Liming, Li Xinghu, Bi Yun, et al. Improvemen study on fuel supply system of diesel engine fueled with petroleum coke slurry[C]//Chinese Society for Internal Combustion Engines. The Symposium of the Eighth Annual Meeting of Chinese Society for Internal Combustion Engines. Shanghai: Tongji University Press, 2010: 77 – 80(in Chinese)

[5] Li Xinling, Huang Zhen, Wang Jiasong, et al. Particle size distribution from a GTL engine [J]. Science of the Total Environment, 2007, 382: 295 – 303

[6] Katoshevski D, Ruzal M, Shakked T, et al. Particle grouping, a new method for reducing emission of submicron particles from diesel engines [J]. Fuel, 2010, 89: 2411 – 2416

[7] Lin Y C, Lee C F, Fang T. Characterization of particle size distribution from diesel engines fueled with palm-biodiesel blends and paraffinic fuel blends [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 1133 – 1143

[8] 资新运,宁智,张春润,等. 柴油机排气微粒特性及生成机理研究[J]. 燃烧科学与技术,2000,6(4):300 – 303
Zi Xinyun, Ning Zhi, Zhang Chunrun, et al. Study on physical characteristics of diesel particulates [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2000, 6(4): 300 – 303(in Chinese)

[9] 葛蕴珊,何超,韩秀坤,等. 生物柴油排放微粒特性的试验研究[J]. 环境科学,2007,28(7):1632 – 1636
Ge Yunshan, He Chao, Han Xiukun, et al. Experimental study on characteristics of biodiesel exhausted particle [J]. Environmental Science, 2007, 28(7): 1632 – 1636(in Chinese)

[10] 陈虎,陈文淼,王建昕. 柴油机燃用乙醇-甲酯-柴油时 PM 排放特性的研究[J]. 内燃机学报,2007,25(1):47 – 52
Chen Hu, Chen Wenmiao, Wang Jianxin, et al. Study on PM emission characteristics of diesel engine fueled with ethanol-ester-diesel fuel [J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(1): 47 – 52(in Chinese)

[11] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术[M]. 广州:华南理工大学出版社,2009:109
Zhang Datong. Analysis technique of scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2009: 109(in Chinese)

[12] 郭素枝. 扫描电镜技术及其应用[M]. 厦门:厦门大学出版社,2006:67
Guo Suzhi. Application and technology of scanning electron microscope [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2006: 67(in Chinese)

[13] 刘振海,徐国华,张洪林. 热分析仪器[M]. 北京:化学工业出版社,2006:205 – 207
Liu Zhenghai, Xu Guohua, Zhang Honglin. Thermal analysis instruments [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 205 – 207(in Chinese)

[14] Salvador S, Commandré J M, Stanmore B R. Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of thermogravimetric conditions and some coke properties [J]. Fuel, 2003, 82: 715 – 720

(编 辑:张 嵘)