ARCHIWUM MOTORYZACJI
2-3[illegible] pp. 103–117 (2003)

# Wpływ filtroreaktora na mikrostrukturę i skład pierwiastkowy cząstek stałych w spalinach silnika o zapłonie samoczynnym

MAREK SWAT

Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu

W pracy przedstawiono wyniki badań własnych wpływu wybranego katalitycznego reaktora utleniającego na mikrostrukturę, skład pierwiastkowy i przebieg procesu utleniania cząstek stałych separowanych w filtroreaktorze spalin, ograniczającym emisję cząstek stałych z silników o zapłonie samoczynnym.

## 1. Wprowadzenie

Skład strukturalny spalin silnika o zapłonie samoczynnym jest przede wszystkim uzależniony od warunków jego pracy, tj. chwilowego momentu i prędkości obrotowej, stanu cieplnego silnika oraz szybkości zmian tych czynników, a także od innych czynników eksploatacyjnych, takich jak: skład chemiczny paliwa, właściwa regulacja i stan techniczny układu wtrysku paliwa itp. W procesie spalania paliwa powstają produkty o różnym stopniu szkodliwości. Od chwili powstania w komorze spalania do chwili wydalenia z układu wylotowego, produkty te zmieniają swoją postać fizyczną i chemiczną, a przy tym i właściwości. Zachodzące w warunkach zmiennej temperatury procesy asocjacji, dysocjacji, kondensacji i adsorpcji substancji gazowych, parowania powierzchniowego substancji półpłynnych i stałych, krzepnięcia substancji półpłynnych itp. w środowisku chemicznym węgla, wodoru, tlenu, azotu, siarki oraz śladów metali, dają obraz złożoności procesu formowania się składników spalin podczas ich wypływu z komory spalania, przez układ wylotowy, do otoczenia.

Podstawowym składnikiem cząstek stałych jest sadza, której udział w ogólnej masie cząstek stałych waha się od 30% do 80%. W wysokotemperaturowym środowisku powstają cząstki stałe o stosunkowo wysokim udziale sadzy [1] i niewielkich gabarytach (rzędu kilku μm), natomiast w środowisku niskotemperaturowym powstają cząstki o stosunkowo małym udziale sadzy i znacznych gabarytach (rzędu kilkudziesięciu μm). Proces powstawania cząstek stałych oraz wartość ich emisji są zależne od rodzaju silnika. Emisja cząstek stałych w silnikach o zapłonie samoczynnym jest spowodowana głównie obecnością sadzy w spalinach. Sadza jako czysty chemicznie węgiel nie ma

charakteru toksycznego dla organizmu ludzkiego. Toksyczne są natomiast związki znajdujące się na jej powierzchni, które stanowią wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne — PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) oraz inne węglowodory pochodzące z nie spalonego paliwa i oleju smarującego.

## 2. Sadza silnikowa

Cząstka sadzy ma kształt regularny wypełniony chaotycznie ułożonymi mikrokryształami grafitopodobnymi i, podobnie jak diament czy grafit, należy do rodziny związków, w których główny udział ma pierwiastkowy węgiel. Im wyższa jest temperatura tworzenia sadzy, tym jest ona bardziej uporządkowana wewnętrznie, staje się podobna do grafitu (grafityzacja sadzy) i zawiera mniej toksycznych składników spalin. Ma doskonałe właściwości adsorpcyjne dzięki bardzo rozwiniętej powierzchni (ok. 0,1 $m^2$/mg). Podczas przemieszczania się cząstki sadzy w układzie wylotowym, na jej powierzchni adsorbowane są substancje gazowe i ciekłe (często o cechach toksycznych i kancerogennych) obecne w spalinach, staje się substancją szkodliwą. Tak „nasycona" cząstka sadzy decyduje o szkodliwych właściwościach cząstek stałych w spalinach silnikowych.

W procesie tworzenia się cząstek sadzy rozróżnia się dwa okresy [2]. W pierwszym powstaje tzw. sadza pierwotna, która tworzy się w komorze spalania w warunkach wysokiej temperatury (powyżej 1400 K) i lokalnego braku tlenu. Ta postać sadzy jest finalnym produktem procesu wysokotemperaturowego rozpadu (kraking) węglowodorów alifatycznych (obecnych przede wszystkim w strefach spalania dyfuzyjnego) do struktur acetylenowych i poliacetylenowych, które po polimeryzacji i cyklizacji w warunkach ciągłej eliminacji wodoru (dehydrogenacja) prowadzą do powstania wielopierścieniowych struktur zdominowanych przez węgiel. Krystalizują one najczęściej heksagonalnie, tworząc w obecności wodoru, tlenu i siarki zdegenerowane mikrokryształy grafitu (krystality), które łącząc się w tzw. agregaty dają sądzę o niewielkich gabarytach.

W drugim okresie, który rozpoczyna się jeszcze przed otwarciem zaworu wylotowego i trwa do chwili wydalenia spalin poza układ wylotowy, powstaje najczęściej z sadzy pierwotnej tzw. sadza wtórna. Powstaje ona w warunkach szybko obniżającej się temperatury, wynikającej z rozprężania i ochładzania spalin, w której drobne krystality łączą się w większe struktury (agregaty lub aglomeraty). Ponadto warunki te sprzyjają niskotemperaturowej cyklizacji związków poliacetylenowych, które po uwodornieniu, przyjmują postacie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ciężkich węglowodorów. Spadek temperatury spalin sprzyja także „zamrażaniu" przejściowych struktur chemicznych na etapie częściowego utlenienia lub niedokończonego ich rozpadu. Węglowodory te w stanie gazowym lub skondensowanym są absorbowane na powierzchni agregatów lub aglomeratów sadzy. W tych warunkach ma miejsce ciągła przebudowa struktur ciężkich węglowodorów i zmiana ich stanu skupienia. Lokalnie węglowodory gazowe mogą kondensować i osiadać na powierzchniach sadzy i innych cząstek stałych (np. siarczany, azotany) lub odwrotnie, parować i oddzielać się od tych

cząstek. Ponadto także w lokalnych, sprzyjających warunkach termicznych i tlenowych, zachodzą procesy spalania sadzy pierwotnej i wtórnej.

Zjawiska powstawania sadzy podczas spalania kinetycznego i dyfuzyjnego w określonych warunkach środowiskowych opisywane są uproszczonymi modelami teoretycznymi i teoretyczno-doświadczalnymi. Przegląd ważniejszych modeli tworzenia sadzy przeprowadzono w opracowaniu [3].

## 3. System antysadzowy

Obecnie technika oczyszczania spalin przez filtrowanie cząstek stałych nie stanowi większego problemu, który rozwiązywany jest z reguły poprzez kompromisową optymalizację: stopnia filtracji — oporów przepływu — skuteczności regeneracji — wielkości konstrukcji [4÷9].

Najważniejszym problemem w procesie regeneracji filtra cząstek stałych jest destrukcja (w kontrolowanym procesie utleniania) zgromadzonych w nim cząstek stałych. Jeżeli przyjąć, że proces destrukcji realizuje się wykorzystując efekt egzotermiczny utleniania masy cząstek stałych jako „swoistego paliwa" o określonej wartości energetycznej, to minimalizacja energochłonności procesu regeneracji polega głównie na ograniczaniu energii dostarczonej w okresie endotermicznym. O jej wartości decydują głównie: energia „zakumulowana" w monolicie filtra (ciepło zgromadzone w procesie separacji przepływających spalin) i energia zewnętrzna niezbędna do inicjacji procesu utleniania odseparowanych cząstek. Z tak pojmowanego modelu regeneracji wynika, że najbardziej korzystnym energetycznie jest obniżenie energii aktywacji utleniania [10].

Największe perspektywy rozwoju rokuje obecnie filtroreaktor (układ reaktor utleniający i filtr cząstek stałych), który nie wymaga w procesie regeneracji filtra dodatkowej energii zewnętrznej (bądź wymaga znikomej jej ilości w porównaniu do tradycyjnej regeneracji), aby utlenić odseparowane w nim cząstki stałe.

## 4. Filtroreaktor

Filtroreaktor jest umownym oznaczeniem połączenia dwóch integralnych urządzeń technicznych, utleniającego reaktora katalitycznego i filtra cząstek stałych, służących ograniczeniu emisji cząstek stałych. W tym ujęciu reaktor katalityczny nie jest klasycznym reaktorem utleniającym CO i HC, ale głównie konwertorem NO na $NO_2$ do takiego poziomu stężenia $NO_2$, aby maksymalnie obniżyć temperaturę samozapłonu separowanych w filtrze cząstek stałych [6].

Do badań wykorzystano własną konstrukcję filtroreaktora o osiowosymetrycznej zabudowie reaktora katalitycznego i filtra cząstek stałych, w oparciu o monolity kordierytowe firmy Corning o liczbie 100 komórek/cal$^2$ — 100 cpsi (cell per square inch). Do budowy właściwego konwertora katalitycznego, na podstawie analizy literatury [11÷14] i własnych doświadczeń [10, 15], wytypowano katalizator Pt/Pd o gęstości 34 g/ft$^3$ naniesiony na $Al_2O_3$ (firma Heraeus), natomiast do budowy filtra użyto

monolitów oznaczonych jako $E_x$ 47, $E_x$ 54 i $E_x$ 66 (symbolika firmy Corning), o średniej wielkości porów 12 μm, 22 μm i 35 μm, o skuteczności filtracji — odpowiednio: 90%, 75% i 65%. Skuteczność filtracji to zdolność do wychwytywania cząstek o określonym wymiarze przy średniej wielkości porów w filtrze np. 12 μm — skuteczność wzrasta w miarę osadzania się cząstek tj. filtr skuteczniej separuje cząstki o wymiarach mniejszych niż średni wymiar porów.

## 5. Stanowisko badawcze i metodyka badań

Jako źródła emisji cząstek stałych użyto silnika o zapłonie samoczynnym AD3.152 pracującego w standardowym układzie hamownianym (rys. 1), którego układ wylotowy wyposażono w system antysadzowy z filtroreaktorem, pracujący w układzie dwufiltrowym z filtrem cząstek stałych bez reaktora katalitycznego — w jedno z odgałęzień "by-pass" zamiast filtra zamontowano filtroreaktor. Układ wylotowy zbudowano tak, że umożliwiał również pracę systemu w układzie jednofiltrowym z samym filtroreaktorem.

Taki sposób realizacji układu wylotowego umożliwiał bezpośrednie określenie wpływu oddziaływania reaktora na wielkość i charakter emisji cząstek stałych, a także porównanie skuteczności układu antysadzowego z filtroreaktorem i samym filtrem spalin. Duże znaczenie miała tu możliwość separowania przez filtr i filtroreaktor tych samych spalin w identycznych warunkach silnikowych.

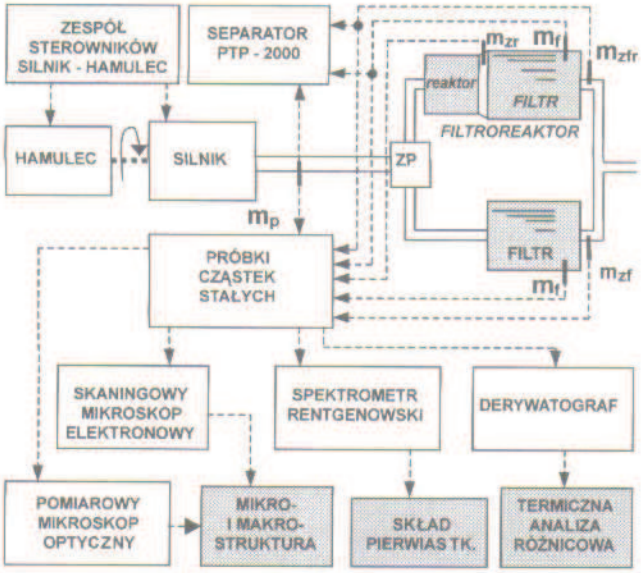
Miejsca poboru próbek cząstek stałych przedstawiono na rys. 1. Próbki cząstek stałych pobierano bezpośrednio z monolitów filtra i filtroreaktora ($m_f$ i $m_{fr}$), ewentualnie z mikrofiltrów separatora cząstek stałych PTP-2000 ($m_p$, $m_{zf}$, $m_{zr}$, $m_{zfr}$), służącego do pomiarów wielkości emisji cząstek. Poboru próbek dokonywano dla wysokiej, wymuszonej (przez regulację układu wtryskowego silnika) emisji jednostkowej cząstek stałych $e_{PM} = 1{,}18$ g/(kW · h). Próbki cząstek stałych przed poddaniem ich analizie strukturalnej, pierwiastkowej i termograwimetrycznej kondycjonowano w temperaturze 100°C przez okres 24 godzin.

Do badań makrostruktury cząstek stałych (agregaty i aglomeraty sadzy) użyto systemu akwizycji i analizy obrazu, składającego się z mikroskopu pomiarowego MM-40 firmy Nikon (akwizycja obrazu) oraz systemu MultiScan v.8.08 firmy Computer Scanning Systems (analiza obrazu).

Do badań mikrostruktury cząstek stałych użyto skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-2460N, który służył do obserwacji wyglądu powierzchni próbki cząstek stałych oraz rejestracji ich obrazu. Zastosowany mikroskop umożliwiał wybór i kontrolę analizowanego na spektrometrze rentgenowskim mikroobszaru badanych próbek.

Mikroskop Hitachi S-2460N posiada możliwość utrzymywania w komorze pomiarowej ciśnienia rzędu 1÷270 Pa (tzw. niska próżnia). Określone ciśnienie jest podtrzymywane automatycznie za pomocą układu z komparatorem, co jest szczególnie ważne dla badań próbek odgazowujących.

Do badania składu pierwiastkowego cząstek stałych użyto spektrometru rentgenowskiego firmy Noran (z detektorem energodyspersyjnym), z mikroanalizatorem promie-




Rys. 1. Schemat funkcjonalny realizacji badań strukturalnych i fizykochemicznych, gdzie: próbki cząstek stałych: $m_p$ — przed układem antysadzowym, $m_f$ — z filtra, $m_{zf}$ — za filtrem, $m_{zr}$ — za reaktorem katalitycznym, $m_{fr}$ — z filtra filtroreaktora, $m_{zfr}$ — za filtroreaktorem. ZP — zawór przełączający drogę spalin.

Fig. 1. The functional scheme of structural and physic-chemical research realization

niowania rentgenowskiego Noran Instruments Voyager 3050, wchodzącego w skład wyposażenia mikroskopu skaningowego.

Mikroanalizator promieniowania rentgenowskiego służy do identyfikacji (analiza jakościowa) oraz określania stężeń masowych lub objętościowych (analiza ilościowa), poszczególnych pierwiastków znajdujących się we wzbudzonym mikroobszarze próbki. Umożliwia także wykonywanie rozkładów intensywności występowania pierwiastków wzdłuż linii (analiza liniowa), bądź na powierzchni próbki.

Do badania procesów utleniania cząstek stałych, zwłaszcza początków utleniania (samozapłonu cząstek), użyto derywatografu firmy MOM służącego do równoczesnego wykonywania termicznej analizy różnicowej i analizy termograwimetrycznej.

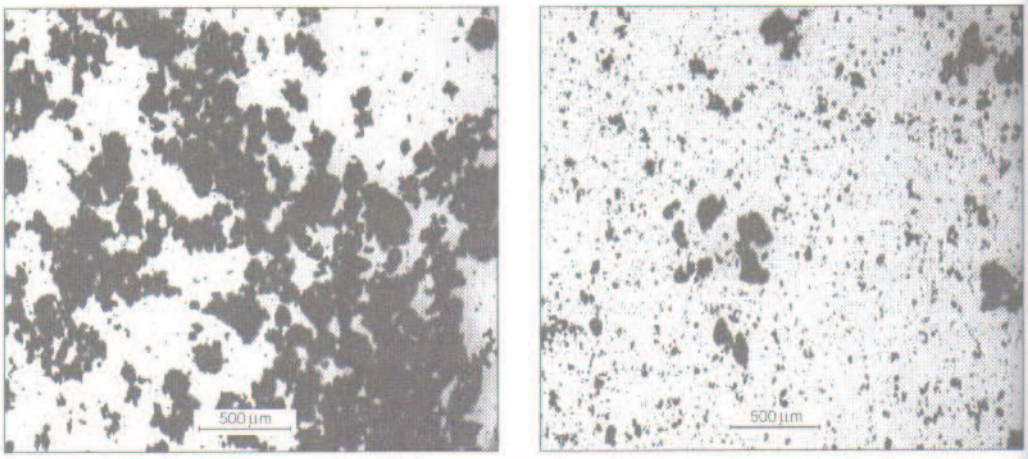
W czasie ogrzewania adsorbentów i katalizatorów zachodzą w nich przemiany fizyczne i chemiczne. Określenie tych zmian jest zadaniem metod zwanych ogólnie analizą termiczną. Największe znaczenie i najszersze zastosowanie znalazła termiczna analiza różnicowa (Differential Thermal Analysis — DTA) oraz metody połączone z nią, umożliwiające szerszą i bardziej szczegółową charakterystykę badanego zjawiska tj. termograwimetria (Thermal Gravimetry — TG).

Derywatograf umożliwia rejestrację: DTA — krzywej przedstawiającej procesy wymiany ciepła związane z reakcjami chemicznymi zachodzącymi w badanej próbce cząstek stałych, TG — krzywej termograwimetrycznej, określającej zależność między zmianą masy próbki cząstek w trakcie jej utleniania a temperaturą, DTG — krzywej

szybkości zmian masy próbki cząstek w czasie utleniania. Zastosowane urządzenie pozwalało na prowadzenie i rejestrację pomiarów z dokładnością: DTA — 1/10°C; DTG — 1/10; TG — 0,2 mg.

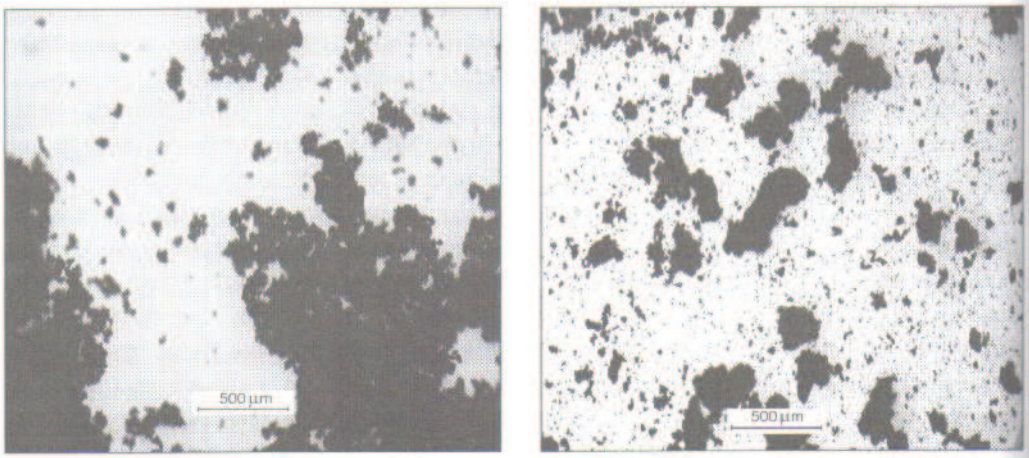
## 6. Wyniki badań

Na rysunkach 2–4 przedstawiono wyniki badań makrostruktury badanych cząstek stałych, a prezentowane wyniki odnoszą się do konfiguracji reaktora z filtrami $E_x$ 47, 54 i 66. Na rysunkach 5 i 6 pokazano wybrane i typowe mikrostruktury cząstek stałych



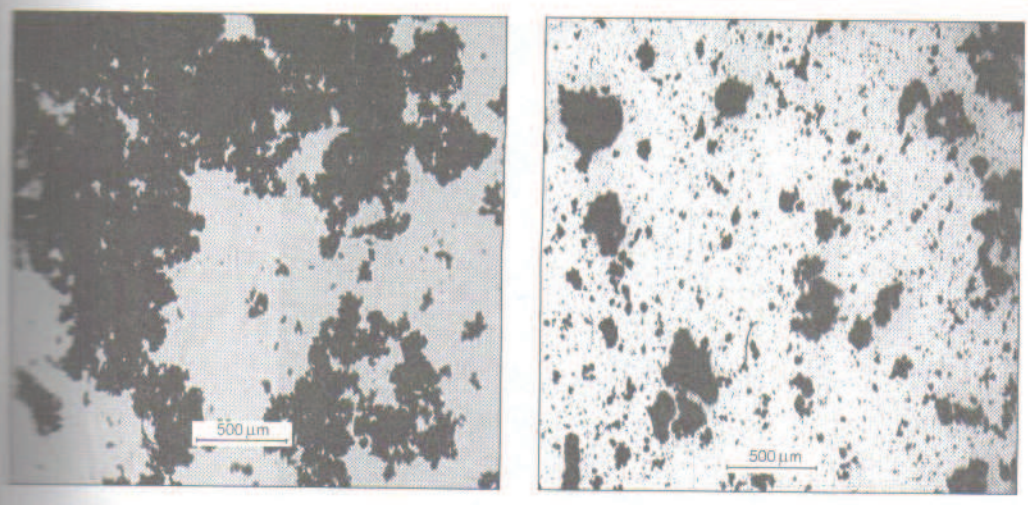

Rys. 2. Widok makrostruktury cząstek stałych separowanych w filtrze $E_x$ 66, a). standardowy układ wylotowy, b). układ wylotowy z filtroreaktorem.

Fig. 2. The particulate matter macrostructure view which separated in $E_x$ 66 filter a) standard exhaust system, b) exhaust system with filter-reactor




Rys. 3. Widok makrostruktury cząstek stałych separowanych w filtrze $E_x$ 54, a). standardowy układ wylotowy, b). układ wylotowy z filtroreaktorem.

Fig. 3. The particulate matter macrostructure view which separated in $E_x$ 54 filter a) standard exhaust system, b) exhaust system with filter-reactor




Rys. 4. Widok makrostruktury cząstek stałych separowanych w filtrze $E_x$ 47, a). standardowy układ wylotowy, b). układ wylotowy z filtroreaktorem.

Fig. 4. The particulate matter macrostructure view which separated in $E_x$ 47 filter a) standard exhaust system, b) exhaust system with filter-reactor

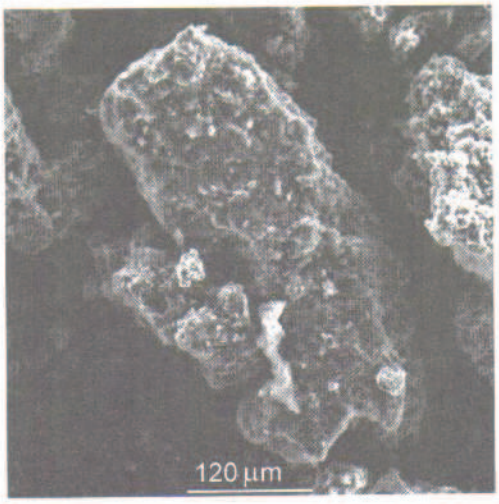
emitowanych ze standardowego układu wylotowego oraz układu wylotowego, w którym zastosowano filtroreaktor.

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono przykłady widm promieniowania rentgenowskiego i składu pierwiastkowego cząstek stałych emitowanych w warunkach standardowych i cząstek stałych separowanych w filtroreaktorze. Rysunki 9 i 10 prezentują udziały atomowe pierwiastków dominujących, znaczących i śladowych w strukturze emitowanych cząstek, a rysunki 11 i 12 przykładowe wyniki termicznej analizy różnicowej utleniania cząstek standardowych i cząstek z filtroreaktora.

W wyniku przeprowadzonych badań mikroskopowych (mikroskop optyczny i skaningowy), stwierdzono wyraźną różnicę w strukturze cząstek stałych po przejściu przez reaktor utleniający w porównaniu z cząstkami emitowanymi w warunkach standardowych, tzn. w warunkach pracy układu wylotowego silnika bez filtroreaktora spalin.

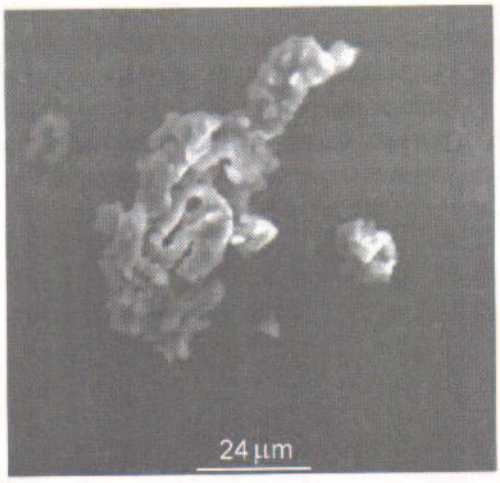
Cząstki stałe emitowane w standardowych warunkach mają strukturę aglomeratową z dużym udziałem krzepnącej fazy ciekłej — rys. 2a. Natomiast cząstki stałe separowane w filtroreaktorze mają już strukturę agregatową z niewielkimi wtrąceniami aglomeratów, w której nie zaobserwowano wyraźnej fazy ciekłej (tzw. sucha, sypka masa cząstek) — rys. 2b. Nawet w przypadku użycia filtrów w filtroreaktorze o znacznie większej skuteczności filtracji (rysunki 3 i 4), to nadal zachowany zostaje agregatowy charakter struktury emitowanych cząstek stałych.

Mikroskopia skaningowa uwydatnia wyraźne różnice w budowie strukturalnej emitowanych rodzajów cząstek stałych. Cząstka stała emitowana w standardowych warunkach ma budowę ziarnistą i regularną (rysunek 5), natomiast cząstka stała separowana w filtroreaktorze z reaktorem platynowo-palladowym budowę „gąbczastą" i nieregularną (rysunek 6).




Rys. 5. Widok mikrostruktury cząstek stałych emitowanych ze standardowego układu wylotowego (separacja w filtrze $E_x$ 66).

Fig. 5. The particulate matter microstructure view which emitted from standard exhaust system (separation in $E_x$ 66 filter)

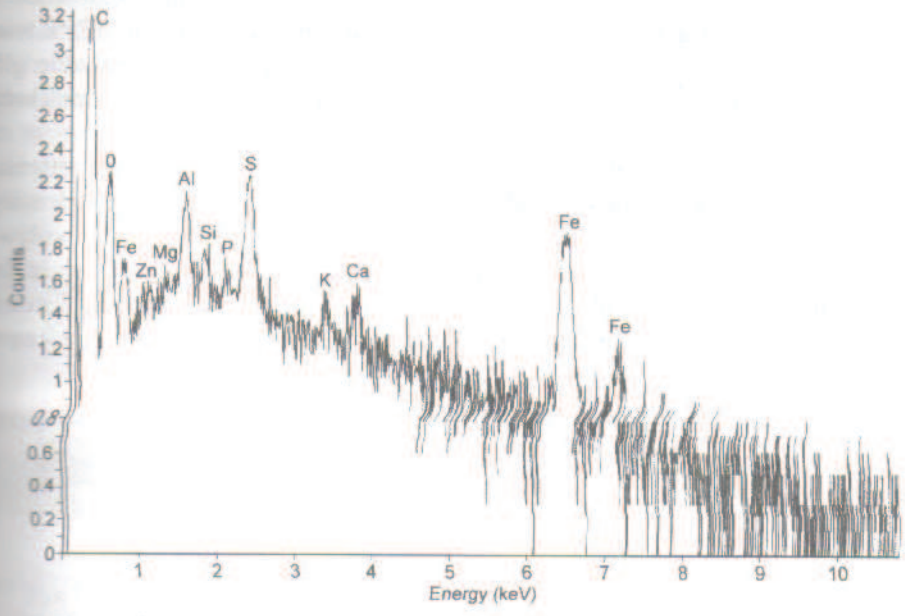



Rys. 6. Widok mikrostruktury cząstek stałych emitowanych z układu wylotowego z filtroreaktorem (separacja w filtrze $E_x$ 66).

Fig. 6. The particulate matter microstructure view which emitted from exhaust system with filter-reactor (separation in $E_x$ 66 filter)

Różnice w wielkościach cząstek są znaczne. Cząstka emitowana w warunkach standardowych jest 5÷10 razy większa od cząstki stałej separowanej w filtroreaktorze z reaktorem Pt/Pd.

Zastosowanie katalizatora platynowo-palladowego w reaktorze utleniającym powoduje znaczące zmiany w wielkości i budowie strukturalnej cząstek prawdopodobnie




PROZA Correction Acc.Volt.=15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 10

| Element | k ratio (calc) | ZAF | Atom% | Element Wt % | Wt % Err. (1-Sigma) | No. of Cations |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C -K | 0.5369 | 1.576 | 90.65 | 84.59 | +/- 0.72 | 289.431 |
| O -K | 0.0113 | 8.249 | 7.52 | 9.34 | +/- 0.33 | --- |
| Fe-K | 0.0257 | 1.333 | 0.79 | 3.42 | +/- 0.22 | 2.516 |
| Cu-L | 0.0001 | 2.440 | 0.00 | 0.02 | +/- 0.09 | 0.013 |
| Zn-L | 0.0008 | 2.130 | 0.04 | 0.18 | +/- 0.07 | 0.113 |
| Mg-K | 0.0002 | 1.738 | 0.02 | 0.04 | +/- 0.02 | 0.061 |
| Al-K | 0.0038 | 1.482 | 0.27 | 0.56 | +/- 0.04 | 0.858 |
| Si-K | 0.0010 | 1.299 | 0.06 | 0.13 | +/- 0.02 | 0.190 |
| P -K | 0.0007 | 1.261 | 0.03 | 0.08 | +/- 0.02 | 0.109 |
| S -K | 0.0109 | 1.183 | 0.52 | 1.29 | +/- 0.06 | 1.659 |
| K -K | 0.0009 | 1.193 | 0.04 | 0.11 | +/- 0.02 | 0.114 |
| Ca-K | 0.0020 | 1.166 | 0.07 | 0.23 | +/- 0.03 | 0.234 |
| Total | | | 100.00 | 100.00 | | 295.299 |

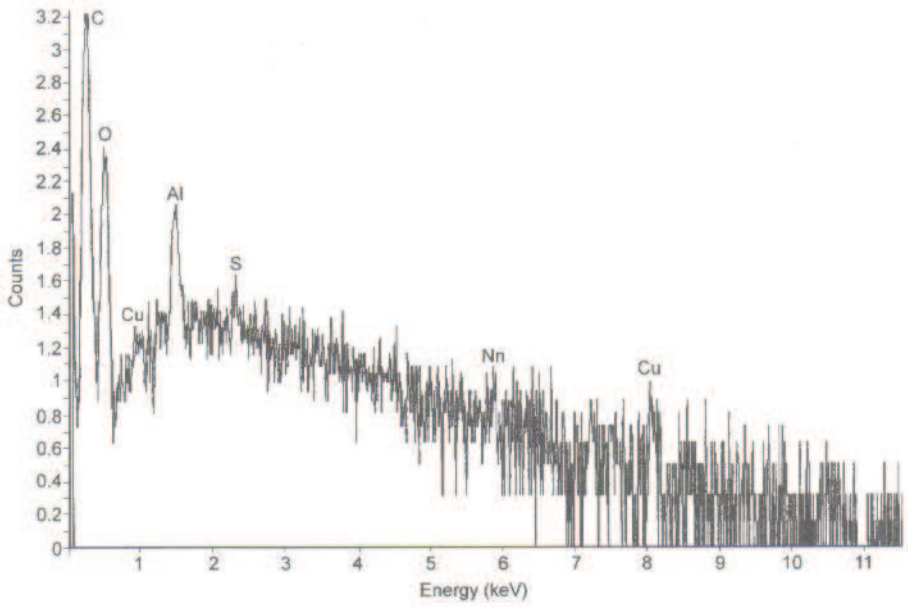
The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rys. 7. Przykład widma promieniowania rentgenowskiego i składu pierwiastkowego cząstek stałych emitowanych ze standardowego układu wylotowego, gdzie: na osiach: y – lg („liczby zliczeń" kwantów energii z detektora), x – energia wzbudzenia, tabela: kolumna 1 — wykryty pierwiastek o emisyjnej linii spektralnej K lub L, kolumna 2 — współczynnik korekcyjny detekcji sygnału próbki i wzorca, kolumna 3 — systemowy współczynnik korekcyjny pomiaru (poprawki: Z – różnicy liczb atomowych, A – na absorpcję, F – na fluorescencję), kolumna 4 — procentowy udział atomowy, kolumna 5 — procentowy udział grawimetryczny, kolumna 6 — błąd pomiaru procentowego udziału grawimetrycznego, kolumna 7 — liczba kationów.

Fig. 7. The example of X-ray radiation prospect and element composition of the particulate matter which emitted from standard exhaust system

na skutek redukcji przemian fazowych PAH i innych nie spalonych węglowodorów. Uniemożliwia krzepnięcie fazy ciekłej i wcześniej uwalnia fazę gazową HC, z wielce prawdopodobnym utlenieniem PAH [16], dla którego sadza silnikowa pełni rolę głównego adsorbenta i stabilizatora [1] — stąd widoczna na rysunku 6 bardziej spulchniona powierzchnia cząstek.

Zastosowany katalizator w reaktorze ma właściwości umożliwiające utlenianie węglowodorów, nie tylko w masie spalin, ale także w masie samych cząstek stałych separowanych w filtroreaktorze. Oddziaływanie reaktora może mieć pośredni wpływ na budowę cząstek stałych. Separowane w monolicie filtra cząstki adsorbują mniejsze ilości (w tym samym czasie) węglowodorów, przy redukcji ich emisji przez reaktor. Natomiast obecność katalizatora Pt/Pd powoduje już bezpośrednią konwersję w masie cząstek,




PROZA Correction Acc.Volt.=15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 10

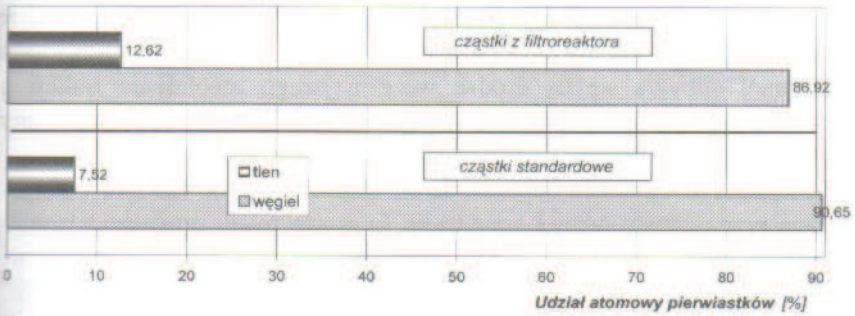
| Element | k ratio (calc) | ZAF | Atom% | Element Wt % | Wt % Err. (1-Sigma) | No. of Cations |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C -K | 0.6295 | 1.315 | 86.92 | 82.79 | +/- 0.87 | 165.321 |
| O -K | 0.0202 | 7.910 | 12.62 | 16.01 | +/- 0.44 | --- |
| Cu-L | 0.0009 | 2.381 | 0.04 | 0.21 | +/- 0.10 | 0.078 |
| Al-K | 0.0045 | 1.469 | 0.31 | 0.66 | +/- 0.03 | 0.589 |
| S -K | 0.0016 | 1.183 | 0.07 | 0.19 | +/- 0.03 | 0.142 |
| Mn-L | 0.0010 | 1.355 | 0.03 | 0.14 | +/- 0.09 | 0.061 |
| Total | | | 100.00 | 100.00 | | 166.191 |

The number of cation results are based upon 24 Oxygen at

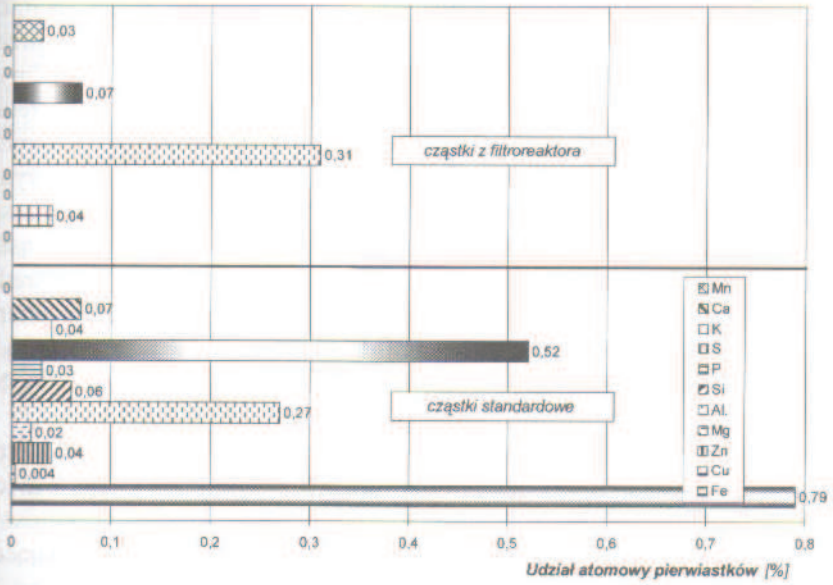
Rys. 8. Przykład widma promieniowania rentgenowskiego i składu pierwiastkowego cząstek stałych emitowanych z układu wylotowego z filtroreaktorem.

Fig. 8. The example of X-ray radiation prospect and element composition of the particulate matter which emitted from exhaust system with filter-reactor

zwłaszcza organicznej fazy rozpuszczalnej *SOF* (*Soluble Organic Fraction*), związaną z uwolnieniem częściowo adsorbowanych w tej postaci innych związków (głównie HC), stąd obserwowany po przejściu przez filtr filtroreaktora wzrost emisji HC. W przypadku węglowodorów ma miejsce najprawdopodobniej uwolnienie związków będących wynikiem procesu adsorpcji fizycznej (pochłaniania powierzchniowego), bowiem w przypadku adsorpcji chemicznej energia aktywacji jest większa niż fizycznej, a procesy są nieodwracalne [1].




Rys. 9. Udział atomowy pierwiastków dominujących w strukturze badanych cząstek stałych.
Fig. 9. The atomic participation of dominate elements in research particulate matter structure




Rys. 10. Udział atomowy pierwiastków znaczących i śladowych w strukturze badanych cząstek stałych.
Fig. 10. The atomic participation of meaning and tracing elements in research particulate matter structure

W przypadku siarczanów potwierdzeniem takiego wnioskowania jest skład pierwiastkowy emitowanych cząstek stałych, a zwłaszcza zawartość siarki. Siarka zawarta w paliwie prawie całkowicie utlenia się w procesie spalania do $SO_2$ i w większości

w takiej formie zostaje usuwana ze spalinami [1], pozostała część podlega konwersji do $SO_3$, tym większej im wyższe: temperatura i zawartość tlenu w spalinach. Trójtlenek siarki przez wysokie powinowactwo do wody (w reakcji egzotermicznej powstaje kwas siarkowy), tworzy siarczany adsorbowane przez sadzę silnikową, powodując przyrost nierozpuszczalnej frakcji *INSOL* (*Insoluble*) cząstki stałej. Standardowe cząstki stałe (rys. 7 i 10), zawierają 0,5 % łącznie siarki atomowej (w postaci samej siarki, tlenków, siarczanów, kwasu), natomiast cząstki separowane w filtroreaktorze zawierają już ponad 7 -krotnie mniej siarki atomowej (rys. 8 i 10).

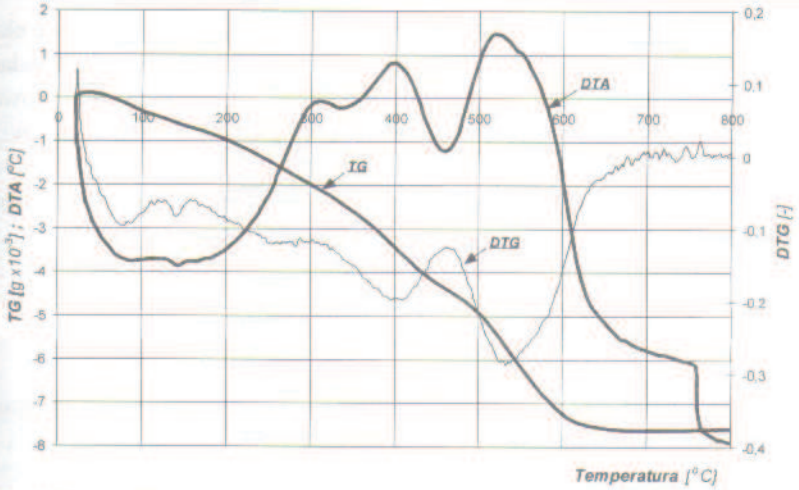
Prawie całkowita eliminacja postaci siarczanowej frakcji *INSOL* (90% redukcja siarki atomowej w składzie pierwiastkowym cząstek) przez badany filtroreaktor najprawdopodobniej odbywa się na drodze wcześniejszego uwolnienia frakcji gazowej i uniemożliwienie krzepnięcia frakcji płynnej węglowodorów z zaadsorbowanym $SO_3$ (wspomniana adsorpcja fizyczna) na powierzchni cząstek stałych.

W filtroreaktorze struktura separowanych cząstek stałych zawiera frakcję *INSOL* zdominowaną przez czysty węgiel i nieliczne (w porównaniu do cząstek emitowanych w warunkach standardowych) śladowe pierwiastki związane prawdopodobnie w postaci azotanowej. W przypadku filtroreaktora cząstki stałe zawierają tylko 4 z 10 (w odniesieniu do cząstek standardowych) pierwiastków znaczących i śladowych. Eliminacja części pierwiastków ze struktury cząstek przez kontakt spalin z powierzchnią katalizatora w reaktorze nasuwa wniosek, że te pierwiastki były adsorbowane przez frakcję *SOF* bądź były związane chemicznie postacią siarczanową frakcji *INSOL*.

Za wcześniejszym uwolnieniem fazy gazowej lub konwersją fazy *SOF* przemawia również udział atomowy pierwiastków dominujących w strukturze emitowanych cząstek (rys. 9). Cząstki stałe emitowane w standardowych warunkach zawierają średnio ok. 91% węgla atomowego (w postaci samego węgla, węglowodorów i innych jego związków) i średnio 8% tlenu. Z prezentowanego materiału badawczego wynika, że zastosowanie filtroreaktora powoduje 5% redukcję udziału węgla atomowego w składzie *cząstek, któremu towarzyszy znaczny wzrost tlenu atomowego rzędu 65%. Cząstki stałe* za reaktorem katalitycznym zawierają już tylko średnio 87% atomowego C i średnio ok. 13% $O_2$ — rys. 9. Ta większa ilość tlenu zostanie po części związana chemicznie z wodą lub tlenkami pierwiastków śladowych (ułatwia proces utleniania cząstek w filtrze) lub zostanie związana głównie w postaci siarczanowej bądź CO lub $CO_2$, bowiem w badaniach silnikowych stwierdzono nieznaczny wzrost emisji tlenku węgla.

Przeprowadzono badania utleniania separowanych cząstek za pomocą termicznej analizy różnicowej. Badaniom poddano próbki cząstek stałych zebrane na filtrze $E_x$ 54 (cząstki tzw. standardowe) i próbki cząstek zebrane w filtroreaktorze (z zastosowanym filtrem $E_x$ 54). Analizę przeprowadzono dla powietrza jako czynnika utleniającego dla próbki cząstek stałych przy szybkości nagrzewania 0,17°C/s. Przykładowe wyniki pomiarów utleniania cząstek emitowanych w warunkach standardowych i cząstek z filtroreaktora przedstawiono na rys. 11 i 12.

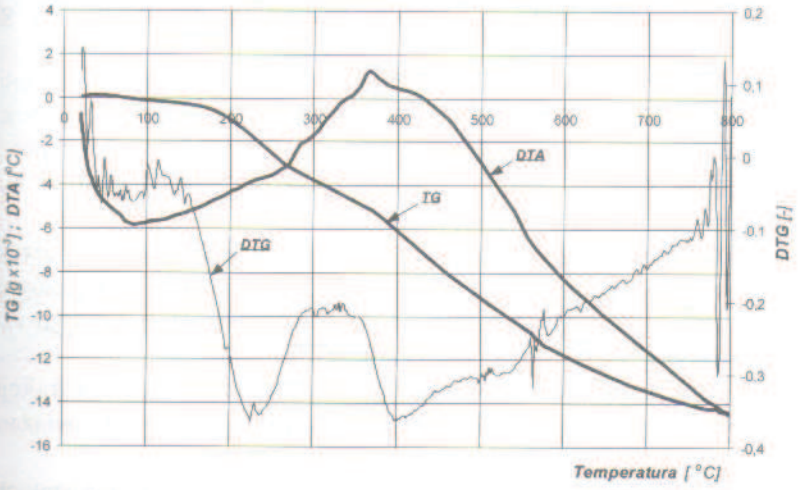
Krzywa DTA (krzywa zmian temperatur odniesienia) cząstek emitowanych w warunkach standardowych (rys. 11) wykazuje trzy ekstrema egzotermiczne przy 314°C, 397°C i 519°C, które związane są najprawdopodobniej z rozpadem wielkich aglomeratowych cząstek na mniejsze, zwiększeniem powierzchni utlenianych cząstek i uwal-




Rys. 11. Przykład termicznej analizy różnicowej cząstek stałych emitowanych ze standardowego układu wylotowego.

Fig. 11. The thermic difference analysis example of the particulate matter which emitted from standard exhaust system

niem zaabsorbowanej wewnątrz aglomeratów fazy gazowej cząstek. Zaobserwowany temperaturze 305°C początek utleniania to początek przemiany fazowej związanej zwolnieniem zakrzepłej fazy ciekłej i aktywizacja procesu utleniania w fazie gazowej drugie ekstremum egzotermy), przy ciągłym rozpadzie cząstek na mniejsze, aż do początku utleniania samej sadzy silnikowej, który ma miejsce w temperaturze 463°C widoczne na pochodnej termograwimetrycznej — krzywa DTG). Proces utleniania kończy się w temperaturze 695°C.




Rys. 12. Przykład termicznej analizy różnicowej cząstek stałych emitowanych z układu wylotowego z filtroreaktorem.

Fig. 12. The thermic difference analysis example of the particulate matter which emitted from exhaust system with filter-reactor

Krzywa DTA dla cząstek z filtroreaktora (rys. 12) wykazuje jedno wyraźne ekstremum egzotermiczne w temperaturze 367°C, bez obserwowanych dla cząstek standardowych przemian fazowych. Jest to więc utlenianie praktycznie samej sadzy silnikowej, które rozpoczyna się w temperaturze 351°C i kończy w temperaturze 788°C (większa masa utlenianych cząstek). Zaobserwowany w temperaturze 564°C gwałtowny ubytek masy (krzywa termograwimetryczna TG) może być spowodowany gwałtownym utlenieniem drobin dodatku (katalizatora) używanego przez producenta w procesie wytwarzania paliwa.

## 7. Wnioski

- Zastosowanie katalizatora platynowo-palladowego w reaktorze utleniającym filtroreaktora, powoduje korzystne zmiany w wielkości, budowie strukturalnej i składzie pierwiastkowym emitowanych cząstek stałych.
- Katalityczny reaktor utleniający zmienia mikrostrukturę emitowanych cząstek stałych z aglomeratowej na agregatową, przez wyraźne ograniczenie możliwości krzepnięcia (bądź absorbowania przez sadzę silnikową) fazy ciekłej cząstek stałych.
- Zastosowany w reaktorze katalizator Pt/Pd ma właściwości umożliwiające utlenianie węglowodorów nie tylko w masie spalin, ale także w masie samych cząstek stałych separowanych w filtroreaktorze.
- Obecność Pt/Pd przyczynia się do konwersji cząstek stałych, zwłaszcza ich fazy organicznej rozpuszczalnej *SOF* na fazę gazową związaną z uwolnieniem głównie HC, będących wynikiem procesu adsorpcji fizycznej (pochłaniania powierzchniowego) o mniejszej energia aktywacji od adsorpcji chemicznej.
- Zmiana charakteru emisji jest powodowana wcześniejszym uwolnieniem bądź utlenieniem fazy gazowej cząstek stałych, z prawdopodobnym utlenieniem części związków określanych jako PAH, dla którego sadza silnikowa pełni rolę głównego adsorbenta i stabilizatora.
- Cząstki stałe emitowane w standardowych warunkach zawierają średnio 91% węgla atomowego i 8% tlenu. Cząstki stałe za reaktorem katalitycznym w filtroreaktorze zawierają już średnio 87% atomowego C i 13% $O_2$. Największa (7-krotna) redukcja w strukturze cząstek dotyczy związków siarki — z 0,5% dla emisji w warunkach standardowych do 0,07% w filtroreaktorze.
- Prawie całkowita eliminacja postaci siarczanowej frakcji *INSOL* przez badany filtroreaktor odbywa się na drodze wcześniejszego uwolnienia frakcji gazowej i uniemożliwienie krzepnięcia frakcji płynnej węglowodorów z zaadsorbowanym (w wyniku adsorpcji fizycznej) $SO_3$ na powierzchni cząstek stałych.
- W filtroreaktorze struktura separowanych cząstek stałych zawiera frakcję *INSOL* zdominowaną przez czysty węgiel i nieliczne śladowe pierwiastki związane prawdopodobnie w postaci azotanowej.
- Analiza termiczna pozwala na stwierdzenie, że utlenianie cząstek stałych separowanych w filtroreaktorze dotyczy w głównej mierze samej sadzy silnikowej (bez utleniania fazy ciekłej i gazowej), której początek utleniania obniża się o ok. 110°C w porównaniu do cząstek stałych emitowanych w standardowych warunkach.

## Literatura


[1] [illegible] J.: *Ekologiczne problemy silników spalinowych*, Tom 1 i 2. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.

[2] [illegible] B., Long R.: *The Formation of soot and policyclic aromatic hydrocarbons in diffusion flames*. Part I i II. Combustion and Flame, 12, 1968.

[3] [illegible] R., Nagórski Z.: *Tworzenie cząstek stałych w silnikach o zapłonie samoczynnym*. Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów Politechniki Warszawskiej. 2, 1994.

[4] [illegible] E., Zikoridse G. i inni: *Combination of different regeneration methods for diesel particulate traps*. SAE Paper No. 980541.

[5] [illegible] A., Opris C., Jonson J.: *A Study of the regeneration characteristics of silicon carbide and cordierite diesel particulate filters using a copper fuel additive*. SAE Paper No. 970187.

[6] [illegible] P., Myers N. i inni: *Experience with a new particulate trap technology in Europe*. SAE Paper No. 970182.

[7] [illegible] D., Kim J. i inni: *Considerations on the temperature distribution and gradient in the filter during regeneration in burner type diesel particulate trap system*. SAE Paper No. 980188.

[8] [illegible] F., Michelin J., Weltens H.: *Partikelfilter für Diesel-Pkw Beladungs-und Regenerationsverhalten*. MTZ, 7–8, 2002.

[9] [illegible] P., Telford C.: *Entwicklung eines Partikelfiltersystem für Nutzfahrzeuge mit brennerunterstützter Regeneration*, MTZ, 9, 2002.

[10] [illegible] M.: *Regeneracja filtrów spalin w silnikowych systemach antysadzowych*. Archiwum Motoryzacji, 4, 2002.

[11] [illegible] W., Jacob E., Müller W.: *$NO_x$ — Verminderung bei Dieselmotoren*. MTZ, 1, 2001.

[12] [illegible] M., Elsener M., Madia G.: *Verminderung in Dieselmotoren mit Harnsttoff — SCR bei trifen Temperaturen*. MTZ, 2, 2001.

[13] [illegible] T.: *Eolys als Additiv zur Dieselpartikelfilter-Regeneration*. MTZ, 11, 2002.

[14] [illegible] T., Naschke W.: *Serieneinsatz eines Dieselpartikelfilters in Kombination mit einem im Kraftstoff gelösten Katalysator auf Ceriumbasis*. MTZ, 3, 2002.

[15] [illegible] M., Sobociński R.: *Środki techniczne ograniczające emisję toksycznych substancji ze spalinami silników pojazdów samochodowych*, Sekcja Podstaw Eksploatacji KBN PAN. Problemy Eksploatacji, Zeszyty Naukowe ITeE, Radom, 3, 1992.

[16] [illegible] B., Świetlik J. i inni: *Policyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in diesel engine Exhaust Gas*. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, 57, 2002.


## The filter-reactor influence on microstructure and element composition of the particulate matter in diesel engines exhaust gases


Summary

An own research results of the selected oxidizing catalyst influence on microstructure, element composition and oxidizing process running of the separated particulate matter in the filter-reactor which reduced particulate matter emission from diesel engines were presented in this paper.