

Xymena Badura

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Profil składu chemicznego cząstek stałych (PM) emitowanych przy zastosowaniu paliw z biokomponentami

W artykule przedstawiono badania wpływu warunków pracy silnika Diesla i obecności w oleju napędowym biokomponentów (FAME i FAEE) na profil składu chemicznego emitowanych PM. Silnik badawczy FORD 2.0i 16V Duratorq TDCi spełniał normy emisji EURO IV. Pomiary prowadzono dla dwóch warunków pracy silnika: w fazie I (20 Nm, 3800 obr./min) i w fazie II (120 Nm, 1000 obr./min). Do zasilania silnika używano konwencjonalnego oleju napędowego oraz biopaliw składających się z konwencjonalnego oleju napędowego z dodatkiem 20% (V/V) FAME lub FAEE. Analiza składu chemicznego PM obejmowała: ekstrakcję PM, oczyszczanie ekstraktu, wzbogacenie go i oznaczenie SOF (rozpuszczalnej frakcji organicznej) techniką GC/MS. Interpretacji profili składu chemicznego PM dokonywano z wykorzystaniem metod statystycznych. Stwierdzono, że spadek prędkości obrotowej i zwiększenie obciążenia silnika powoduje wzrost całkowitej masowej emisji PM i składników SOF. Zastosowanie biopaliw obniża emisję PM i składników SOF, a silniejsza redukcja następuje przy zastosowaniu FAEE niż FAME.

Słowa kluczowe: PM, cząstki stałe, emisja, silnik Diesla, biopaliwa.

Profile of the chemical composition of particulate matter (PM) emissions by using fuel with bio-components

This paper is about the influence of working conditions of a diesel engine and biofuels on the chemical composition of particle matter (PM) profile. The engine test bed was a FORD 2.0i 16V Duratorq TDCi which complies with the EURO IV requirement on emission and a minitunnel AVL Smart Sampler SPC 472. Emissions of PM were investigated during standardized cycles over ISO 8178. The engine was operated in Mode I (20 Nm, 3800 rpm) and Mode II (120 Nm, 1000 rpm). Fuel compositions were varied from standard, commercial diesel fuel to its FAME and FAEE blends of 20% (V/V). A sample of the exhaust was passed through a standardized filter capturing particle matter, which were extracted and SOF (Soluble Organic Fraction) was determined in the PM's extract by high-resolution gas chromatography coupled with a mass spectrometer detector. The chemical composition profile of PM was determined using the statistical method. Results show that biofuels reduce the emission of PM and SOF, in the case of FAEE the effect is more significant. The emission of PM and SOF was higher in Mode II (high load, low rotational speed).

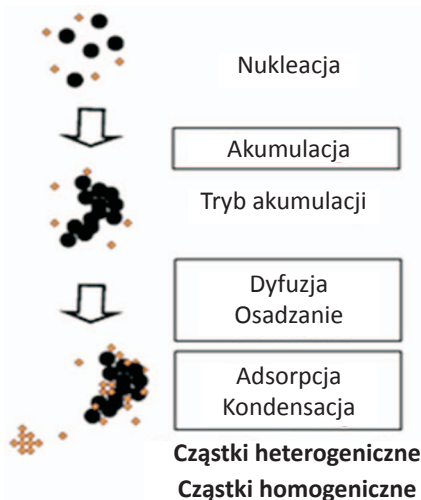
Key words: PM, particle matter, emission, Diesel engine, biodiesel.

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zastosowania silników z zapłonem samoczynnym (ZS) w różnych grupach i typach pojazdów samochodowych. Wynika to z co najmniej trzech bardzo istotnych zalet tego typu silników, tzn.: ich wysokiej sprawności (a co za tym idzie – niższego jednostko-

wego zużycia paliwa), mniejszego obciążania atmosfery przez emitowany CO₂ oraz dużej trwałości. Silniki wysokoprężne emitują kilkakrotnie mniej tlenków węgla w porównaniu z silnikami z zapłonem iskrowym. Należy jednak pamiętać, że w silnikach z zapłonem samoczynnym tworzy się więcej NO_x

i cząstek stałych (PM – *Particulate Matter*). Emitowane PM stanowią niepożądane, szkodliwe zanieczyszczenie powietrza. Podstawowym ich składnikiem są produkty niepełnego spalania paliwa i oleju smarującego silnik, zawierające głównie cząsteczki sadzy. Przyczyną tworzenia produktów niecałkowitego spalania, będących prekursorami PM, jest lokalny niedobór powietrza w komorze spalania. Z tego względu budowa i skład chemiczny PM zależy od warunków pracy i typu silnika, w którym one powstają, a także od formulacji paliwa i oleju smarującego silnik. Przebieg powstawania PM przedstawiono na rysunku 1 [8].



Rys. 1. Tworzenie PM w gazach wydechowych [8]

PM posiadają zróżnicowany kształt i wymiary, są zbudowane zazwyczaj z małych (o średnicy od 10 do 80 nm), pojedynczych, kształtem zbliżonych do kuli cząstek elementarnych sadzy oraz dużych (10 do 50 μm) łańcuchów i skupisk tych cząstek, które utworzyły aglomeraty lub agregaty sadzy (pow. 100 μm). Najdrobniejsze cząstki stałe, których rozmiary wyrażane są w nanometrach, powszechnie nazywane są nanocząstkami. Prowadzone badania w wielu ośrodkach na całym świecie potwierdziły bardzo szerokie spektrum zagrożeń dla zdrowia człowieka, wynikające z wdychania cząstek stałych. Cząstki sadzy po zaadsorbowaniu produktów niepełnego spalania paliwa i oleju silnikowego, których znaczna ilość wykazuje działanie rakotwórcze, stają się szczególnie groźnym zanieczyszczeniem środowiska [3].

Można rozróżnić dwie zasadnicze części składowe cząstek stałych, pomijając zaadsorbowaną na nich część lotną w postaci odparowujących lekkich frakcji węglowodorowych [18]:

- fazę nierozpuszczalną, w tym organiczną część nierozpuszczalną (ang. IOF – *Insoluble Organic Fraction*), obejmującą węgiel w postaci sadzy, produkty niepełnego spalania dodatków do paliwa czy oleju silnikowego, oraz nieorganiczną część nierozpuszczalną (ang. INSINOF – *Insoluble Inorganic Fraction*), obejmującą popioły,

siarczany, śladowe ilości żelaza, fosforu, wapnia, krzemu, chromu itp., także zanieczyszczenia mechaniczne przedostające się do silnika z otoczenia;

- fazę rozpuszczalną, w tym organiczną część rozpuszczalną (ang. SOF – *Soluble Organic Fraction*), której głównymi składnikami są substancje organiczne adsorbowane na cząstkach sadzy, stanowiące produkty niepełnego spalania paliwa i oleju smarującego silnik (głównie węglowodory), oraz nieorganiczną część rozpuszczalną (ang. SINOF – *Soluble Inorganic Fraction*) powstającą głównie w przypadku obecności w paliwie siarki, której produkty spalania, dołączając się do procesu wykraplania węglowodorów, tworzą z parą wodną kwas siarkowy.

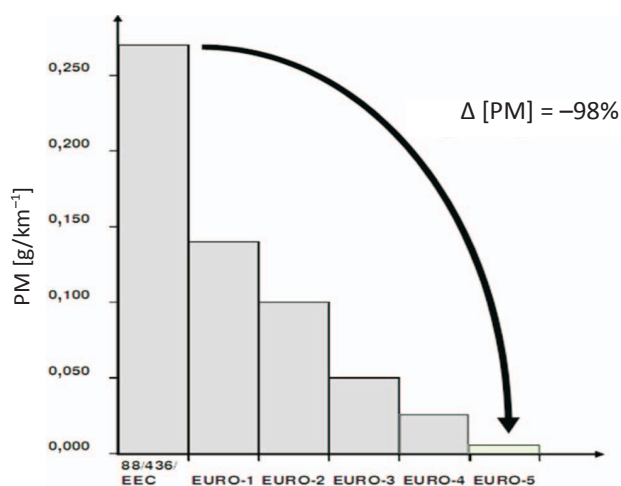
Zdefiniowanie pojęcia cząstek stałych jest trudne, gdyż:

- nie można jednoznacznie określić ich właściwości fizycznych i chemicznych,
- nie posiadają jednolitej wielkości oraz kształtu,
- stanowią mieszaninę różnorodnych związków chemicznych,
- są większe od cząsteczek gazów,
- mogą być oddzielone od gazu przez filtrację.

Z powyższych względów definicja cząstek stałych jest narzucana przez stosowaną metodę ich pomiaru. W przypadku testów silnikowych prowadzonych z wykorzystaniem tunelu za cząstki stałe uważa się całą materię stałą lub ciekłą, organiczną albo nieorganiczną, która gromadzi się na znormalizowanym filtrze po przejściu przez niego strumienia rozcieńczonych spalin w temperaturze 52°C [8].

Istnieje wiele metod pomiarowych umożliwiających charakteryzowanie emisji cząstek stałych (PM) pod względem ich wielkości. Zasadniczo techniki te można podzielić na dwie grupy: metody oparte na filtrowaniu i metody pomiaru ciągłego, które wykorzystują właściwości fizyczne cząstek. Pierwsza grupa umożliwia pomiar masy cząstek, a druga głównie ocenę rozmiarów emitowanych cząstek [2, 17]. Sposoby poboru PM szczegółowo opisują normy [12, 13] oraz wytyczne EPA [4]. Technika grawimetryczna pomiaru masy cząstek emitowanych z silnika samochodowego jest najpowszechniej używaną metodą analityczną, na której oparto stosowane ograniczenia prawne. W przypadku jej zastosowania wykorzystuje się zintegrowany system pomiaru emisji cząstek stałych o częściowym przepływie spalin – minitunel, co zwiększa elastyczność pomiarów, umożliwiając prowadzenie ich przy różnych wielkościach silników badawczych. Tunel rozcieńczający jest montowany blisko układu wylotowego silnika. Spaliny emitowane z silnika są wprowadzane poprzez sondę pomiarową do tunelu, w którym następuje proces ich rozcieńczania powietrzem. Rozcieńczone powietrzem gazy spalinowe filtruje się w temperaturze 52°C przez specjalny filtr. Wszystkie substancje kondensujące się w tej temperaturze są oceniane jako PM [11].

Ze względu na wymagania w zakresie systematycznego obniżania zawartości PM w gazach wydechowych, kluczowe znaczenie dla precyzji pomiaru grawimetrycznego i poprawności interpretacji wyników ma określenie masy PM zebranych na filtrach. Obecnie ilości PM zbierane na filtrach podczas pełnego testu stanowiskowego nie przekraczają kilku miligramów. Z tego względu stosowane mikrowagi powinny zapewniać możliwość pomiaru z dokładnością do 10^{-6} g, a sposób przygotowania próbki do pomiaru masy wymaga szczególnej staranności. Biorąc pod uwagę powyższe czynniki grawimetryczne, należy podkreślić, że pomiary emisji PM wykazują małą powtarzalność zwłaszcza z nowoczesnych silników Diesla [1]. Rosnącą skalę trudności oznaczania zawartości PM grawimetrycznie najlepiej obrazuje diagram przedstawiony na rysunku 2.



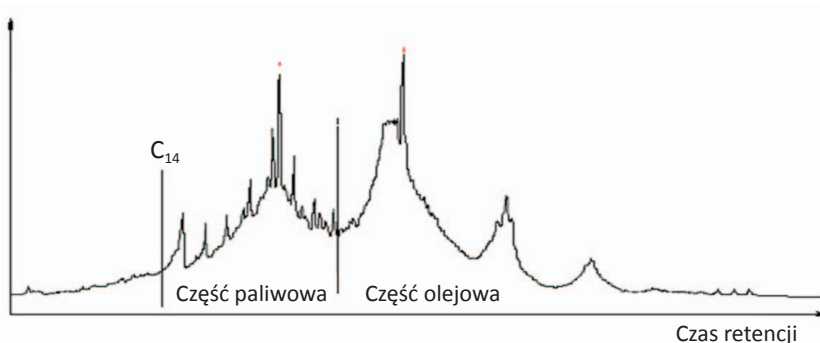
Rys. 2. Zmiany dopuszczalnej emisji PM z silników wysokoprężnych, związane ze zmianami legislacyjnymi

Substancje organiczne zatrzymane na cząstkach sadzy budujących PM lub występujące w postaci cząstek homogenicznych bez stałego rdzenia węglowego stanowią organiczną frakcję rozpuszczalną (SOF), ulegającą ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. SOF zawiera głównie węglowodory pochodzące z niespalonego lub częściowo spalonego paliwa i oleju silnikowego. Organiczna frakcja rozpuszczalna może stanowić od kilku aż do kilkudziesięciu procent całkowitej emisji cząstek stałych, przy czym jej ilość i skład są zależne nie tylko od warunków pracy silnika, rodzaju paliwa i oleju silnikowego, ale również od temperatury spalin. Charakterystyka PM emitowanych z silników wysokoprężnych może być dokonywana dwoma sposobami: pierwszym – ze względu na budowę cząstek, drugim – ze względu na skład chemiczny. Przy określaniu cech fizycznych

cząstek PM bierze się pod uwagę następujące parametry: ich masę, wymiary, liczbę cząstek w określonych przedziałach wielkości i morfologię. Oznaczenie składu chemicznego PM ma głównie na celu określenie zawartości w PM organicznej części rozpuszczalnej SOF i jej składników (ilości frakcji węglowodorowych pochodzących od niedopalonego paliwa i oleju, wybranych związków toksycznych, np. WWA) lub części nierozpuszczalnej (sadzy/węgla). Schemat analizy składu chemicznego PM można uogólnić do takich czynności jak:

- zebranie PM w postaci pozwalającej na ich dalszą analizę (głównie na filtrach),
- wydzielenie określonych frakcji (SOF, INSO) metodami ekstrakcji,
- oznaczanie SOF metodą chromatografii gazowej lub cieczowej [9].

Chromatografia gazowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik analitycznych w obszarze badań uzyskanych i zateżonych ekstraktów SOF z PM. Głównym celem rozdzielania chromatograficznego składników SOF jest identyfikacja i oznaczenie frakcji o zakresach destylacji odpowiadających olejowi napędowemu i silnikowemu. Chromatografia gazowa umożliwia rozdział złożonych mieszanin oraz jakościową i ilościową analizę substancji, które można przeprowadzić w stan pary bez rozkładu, czyli których temperatura wrzenia lub rozkładu nie przekracza 400°C . Rozpuszczalna frakcja organiczna wydzielona z SOF spełnia te warunki. Należy jednak zaznaczyć, że jest to mieszanina wieloskładnikowa, a większość składników nie jest w pełni rozdzielana w warunkach analizy chromatograficznej, co skutkuje otrzymaniem charakterystycznych profili chromatograficznych oleju napędowego i silnikowego częściowo zachodzących na siebie (rysunek 3). Jest to jednak wystarczające do oznaczenia w SOF frakcji o zakresach destylacji odpowiadających olejowi napędowemu i silnikowemu. Chromatogram SOF wskazuje, że niespalone paliwo, będące składnikiem SOF z powodu lokalnie zbyt ubogiej mieszanki, nie zawiera substancji wrzących poniżej 253°C (C_{14}) [6].

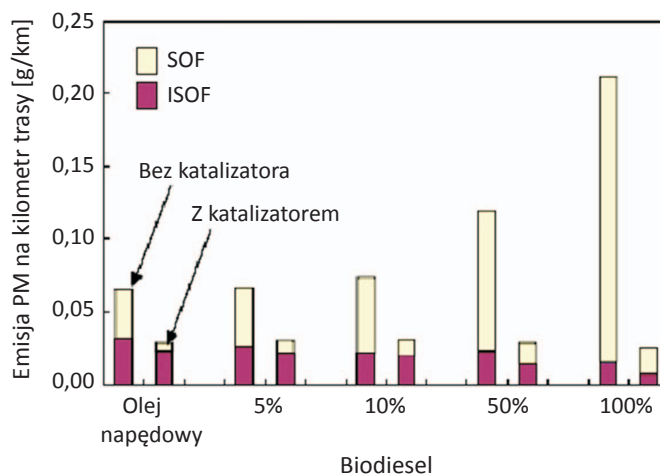


Rys. 3. Przykładowy chromatogram organicznej frakcji rozpuszczalnej z PM (silnik smarowany olejem syntetycznym)

Badania substancji wpływających negatywnie na środowisko, w przypadku emitowanych z silników związków toksycznych są stosunkowo trudne. Zmienność warunków ich powstawania oraz przebieg reakcji wtórnych w kontakcie z atmosferą, światłem słonecznym, a także innymi zanieczyszczeniami środowiska, powodują istotne problemy związane z oceną szkodliwości substancji. Klasyczne podejście statystyczne, polegające na określeniu stężeń poszczególnych analitów i oszacowaniu niepewności ich oznaczeń nie daje pełnego obrazu stanu środowiska. Z tego względu pojawiło się pojęcie profili określonych zanieczyszczeń, przez co rozumie się tworzenie na podstawie szeroko prowadzonych analiz map zagrożeń, łączących okres czy obszar ich występowania. Profilami są zwykle graficzne przedstawienia zmian stężeń zanieczyszczeń w funkcji czasu i miejsca. W przypadku analiz składu chemicznego PM przez profil SOF w PM emitowanych podczas pracy silnika spalinowego będą rozumiane obrazy zależności ilości SOF i składników SOF, uzyskane podczas badań ekstraktów SOF z PM w zależności od warunków pracy silnika, a także od właściwości stosowanych paliw i olejów smarowych [10].

Analiza składu chemicznego PM z podziałem na frakcję rozpuszczalną i nierozpuszczalną znajduje także zastosowanie podczas zasilania silnika biopaliwami. Biokomponenty zaliczane są do paliw odnawialnych, dlatego podstawową zaletą ich stosowania jest zmniejszenie ilości gazów cieplarnianych dzięki zamkniętemu cyklowi obiegu CO₂ w przyrodzie. Ponadto paliwa te są biodegradowalne i nietoksyczne, a będąc związkami tlenowymi sprawiają, że większa ilość tego

pierwiastka bierze udział w reakcji spalania, dzięki czemu obniżana jest ilość PM w emitowanych spalinach. Biokomponenty nie zawierają ani siarki, co usprawnia wydajność katalizatorów utleniających, ani WWA, co przyczynia się do zmniejszenia ich emisji, nitropochodnych WWA oraz węglowodorów ozonotwórczych. Emisja INSINOF jest niższa przy zastosowaniu paliw z biokomponentem. Tendencja ta postępuje w miarę wzrostu udziału biokomponentu (rysunek 4). Mniejsza emisja frakcji nierozpuszczalnej jest skutkiem tego, że biopaliwa zawierają tlen, który bierze udział w reakcji spalania [5].



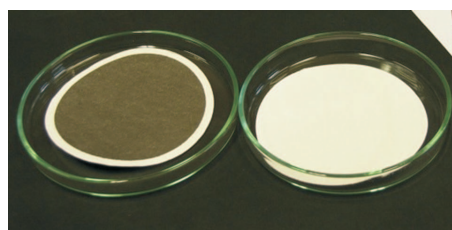
Rys. 4. Zawartość PM z uwzględnieniem SOF i ISOF przed i za katalizatorem spalin przy zasilaniu silnika paliwem konwencjonalnym (olej napędowy) i mieszankami z FAME (biodiesel) [5]

Część eksperymentalna

Celem pracy było przeprowadzenie oceny wpływu warunków pracy silnika i wprowadzanych do oleju napędowego biokomponentów na wielkość emisji i skład chemiczny substancji zaadsorbowanych na PM z zastosowaniem analizy statystycznej. Oznaczaniu podlegała organiczna frakcja rozpuszczalna SOF i jej składniki. Zastosowano metody z zakresu mikroanalizy chemicznej, a także technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Badano próbki PM uzyskane podczas prowadzonych w Instytucie badań silnikowych.

Badania silnikowe prowadzono na hamownianym stanowisku badawczo-testowym, gdzie do pomiaru wielkości emisji cząstek stałych zastosowano minitunel firmy AVL, typu Smart Sampler SPC 472 (rysunek 5). Jako silnik badawczy wykorzystywano turbodoładowany, nowoczesny silnik wysokoprężny z bezpośrednim wysokociśnieniowym wtryskiem paliwa typu Common Rail FORD 2.0i 16V Duratorq TDCi, spełniający normy emisji EURO IV. Po-

miary masowej emisji cząstek stałych wykonywano zgodnie z wymaganiami procedury badawczej ISO-8178. Do zasilania silnika używano konwencjonalnego oleju napędowego i biopaliw składających się z oleju napędowego zawierającego w swym składzie 20% (V/V) FAME lub FAEE. Silnik smarowano: olejem silnikowym FORD Formula E SAE30 (5W/30), oznaczonym w testach „F”, olejem Panolin Synth API: CG-4 SAE: 10W/40, oznaczonym „NP”, olejem „A” na bazie oleju Gr. IV API: CG-4 SAE: 10W/40, olejem „B” na bazie oleju Gr. III SAE 10W/40 oraz olejem „C” na bazie oleju Gr. I SAE 10W/40. Poboru PM na filtrach dokonywano na początku testu silnikowego (0 h) i po 360 h pracy silnika. Pomiary emisji PM prowadzono w dwóch różniących się parametrami warunkach (fazach pomiarowych) pracy silnika, scharakteryzowanych jego obciążeniem i prędkością obrotową. Parametry pracy silnika w badanych warunkach dobrano w ten sposób, aby odzwierciedlały najbardziej charakterystyczne stany działania silnika:



Rys. 5. Zdjęcia ze stanowiska poboru PM i pakietu filtrów z PM

Tablica 1. Masa PM zebranych na sączkach podczas serii pomiarów

Olej smarujący silnik	Paliwo	Całkowita masa emitowanych cząstek stałych (PM)							
		Parametry pracy silnika							
		Faza I: 3800 obr./min, 20 Nm				Faza II: 1000 obr./min, 120 Nm			
		0 h		60 h		0 h		60 h	
		PM [mg]	PM [g/kWh]	PM [mg]	PM [g/kWh]	PM [mg]	PM [g/kWh]	PM [mg]	PM [g/kWh]
NP	ON	3,3	0,814	3,5	0,849	8,9	0,257	8,4	0,253
		3,5	0,857	3,4	0,833	9,0	0,259	8,8	0,260
		3,4	0,783	2,7	0,834	9,6	0,283	8,5	0,245
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		3,4	0,818	3,2	0,839	9,2	0,266	8,6	0,253
NP		2,8	0,687	2,9	0,694	6,8	0,254	6,6	0,222
		2,7	0,659	3,2	0,741	7,1	0,263	6,4	0,201
		2,5	0,625	2,8	0,657	7,0	0,265	5,6	0,190
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		2,7	0,657	3,0	0,697	7,0	0,261	6,2	0,204
A	ON + 20% (V/V) FAME	3,8	0,919	1,9	0,460	4,3	0,123	4,0	0,120
		3,2	0,785	2,0	0,484	5,3	0,162	5,5	0,185
		3,0	0,732	2,2	0,534	5,3	0,168	4,6	0,142
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		3,3	0,812	2,0	0,492	5,0	0,151	4,6	0,149
B		2,5	0,609	3,1	0,755	5,4	0,185	5,7	0,213
		2,0	0,485	2,4	0,582	5,4	0,187	5,4	0,199
		2,0	0,484	2,1	0,545	4,9	0,168	5,1	0,179
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		2,2	0,526	2,5	0,627	5,2	0,180	5,4	0,197
C		2,1	0,493	2,4	0,584	5,2	0,156	5,3	0,165
		2,2	0,519	1,9	0,463	5,5	0,159	5,0	0,155
		2,3	0,541	2,0	0,488	5,4	0,157	5,1	0,155
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		2,2	0,518	2,1	0,512	5,4	0,157	5,1	0,158
NP		3,3	0,830	2,7	0,778	5,9	0,213	4,1	0,209
		2,7	0,683	3,1	0,887	5,8	0,266	4,7	0,249
		2,7	0,673	2,8	0,707	5,3	0,234	5,1	0,230
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		2,9	0,729	2,9	0,791	5,7	0,238	4,6	0,229
B	ON + 20% (V/V) FAEE	2,8	0,649	3,3	0,810	6,3	0,212	4,5	0,143
		2,6	0,599	3,9	0,956	4,0	0,170	4,8	0,156
		2,6	0,591	2,9	0,704	3,7	0,214	4,0	0,128
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		2,7	0,613	3,4	0,823	4,0	0,199	4,4	0,142
C		2,6	0,589	3,1	0,809	3,1	0,142	4,2	0,137
		3,0	0,731	3,2	0,810	3,1	0,143	4,9	0,135
		2,2	0,525	2,9	0,549	3,2	0,150	5,7	0,142
		ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.	ŚR.
		2,6	0,615	3,1	0,723	3,1	0,145	4,9	0,138

- 20 Nm, 3800 obr./min (faza pomiarowa 1) – parametry odzwierciedlające pracę niskoobciążonego silnika, przy wysokiej prędkości obrotowej. Parametry takie zazwyczaj wyróżniają działanie nowoczesnych, wysokoobrotowych, turbodoładowanych silników wysokoprężnych, o stosunkowo małych pojemnościach skokowych, a zatem spotykanych w samochodach osobowych i lekkich dostawczych;
- 120 Nm, 1000 obr./min (faza pomiarowa 2) – parametry odzwierciedlające pracę silnika przy wysokich (ale nie maksymalnych) obciążeniach i niskich prędkościach obrotowych. Parametry takie charakteryzują pracę wysoko obciążonego silnika samochodu osobowego, w realnych, często spotykanych warunkach eksploatacji.

Filtry z zebranymi na silnikowym stanowisku badawczym PM ważono na mikrowadze firmy Radwag MXA 5/S, o powtarzalności 3 µg, liniowości ± 5 µg i o specjalnie skonstruowanej szalce oraz komorze, przystosowanych do ważenia sączków. Zebrane na filtrach cząstki stałe analizowano na zawartość SOF i składników SOF: frakcji oleju napędowego (odrębnie oznaczano FAME i FAEE) i frakcji oleju silnikowego techniką GC/MS. Wykorzystywano chromatograf gazowy Clarus 500 firmy PerkinElmer, sprzężony ze spektrometrem masowym Clarus 560D. Oznaczenia SOF w PM dokonywano według własnej procedury badawczej, opartej na normach IP 442 [6] i IP 443 [7], obejmującej: ekstrakcję PM w aparacie Soxhleta, zateżnianie ekstraktu i analizę instrumentalną z zastosowaniem detektora mas. Uzyskane zawartości SOF w PM prezentowano w postaci profili zależności wielkości emisji PM, SOF i jej składników od trybu pracy silnika i rodzaju użytego paliwa.

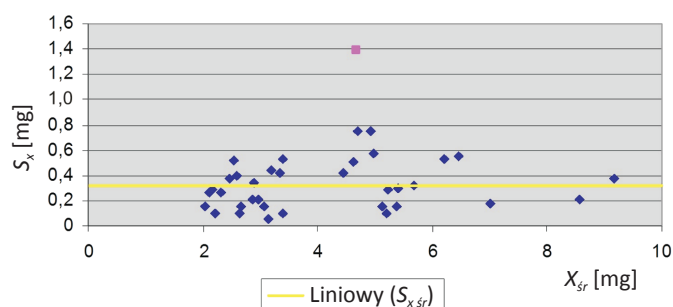
Zastosowano następujące warunki analizy GC/MS: kolumnę kapilarną do GC z topionej krzemionki (15 m × 0,25 mm ID), pokrytą usieciowanym 5-procentowym filmem fenylometylsiloksanowym o grubości 0,25 µm, oraz program rozdziału chromatograficznego i detekcji MS:

- początkowa temperatura kolumny i czas jej utrzymania: 60°C przez 2 min,
- program temperatury kolumny: 60°C do 340°C z prędkością 8°C/min,
- czas utrzymania w temperaturze końcowej (przy 340°C): 10 min,
- dozownik: bez podziału strumienia,
- temperatura dozownika: 360°C,
- temperatura linii transferowej: 200°C,
- objętość nastrzyku: 1 µl,
- gaz nośny: hel o przepływie 40 cm/s.

Przeprowadzono 36 serii pomiarów masowej emisji PM zebranych na sączkach, wykonywanych dla różnych paliw, olejów smarowych i w zmiennych warunkach pracy silnika

(tablica 1). Każde oznaczenie masowej emisji PM wykonywano trzy razy w warunkach powtarzalności pomiaru.

Wyznaczono powtarzalność [14, 15, 16] metody wagowej oceny emisji PM zbieranych na sączkach w minitunelu, która obejmuje sumaryczną ocenę precyzji całego cyklu pomiarowego, tj. stabilności warunków pracy silnika, parametrów pomiarowych minitunelu i procesu ważenia sączków. W tym celu sporządzono wykres zależności odchylenia standardowego S_x , uzyskanego dla trzech powtórzeń pomiaru masowej emisji PM, od średniej X_{sr} z tych powtórzeń (rysunek 6). Obliczenie statystyki testowej Cochran dla tak uzyskanej populacji wskazało na istnienie wyniku odstającego, ponieważ wartość krytyczna testu Cochran została przekroczona (tablica 2).



Rys. 6. Zależność odchylenia standardowego S_x uzyskanego dla trzech powtórzeń pomiaru masowej emisji PM od średniej X_{sr} z tych powtórzeń

Tablica 2. Test Cochran – wykrywanie wartości odbiegających

Formuła	Wynik
S_{max}^2	0,00000192506
$\sum S \frac{2}{i}$	0,00000670044
$C = \frac{S_{max}^2}{\sum S \frac{2}{i}}$	0,28730288700
Wartość krytyczna $C_{(36, 3, 5\%)}$	0,172

Tablica 3. Obliczenia powtarzalności metody masowego pomiaru emisji PM

Formuła	Wartość [mg]	Granica powtarzalności metody [mg]
S_x średnie	0,321	1,06
$CR = 3,3 \cdot S_x$ średnie	1,593	

Uzyskana maksymalna wartość odchylenia standardowego S_{max} (punkt różowy na rysunku 6), jak wskazał test Cochran, jest wartością odstającą. Obecność korelacji pomiędzy odchyleniem standardowym a wartością średnią sprawdzano po odrzuceniu tego punktu. Stwierdzono przypadkową zależność S_x od X_{sr} i brak korelacji. Wartość średnią

odchylenia standardowego, tj.: 0,3 mg z populacji 35 odchyleń (po odrzuceniu wartości odstającej), uznano za charakterystyczną dla metody masowej oceny emisji PM zbieranych na sączkach (linia żółta na rysunku 6).

Wyznaczono rozstęp krytyczny (CR) [14, 15, 16] będący granicą powtarzalności (r) metody masowej oceny emisji PM dla współczynnika rozstępu krytycznego 3,3, odpowiadającego trzem powtórzeniom na poziomie ufności 95% (tablica 3).

Znaczenie uzyskanej wartości powtarzalności procesu zbierania PM w minitunelu jest następujące: dwa skrajne wyniki otrzymane w trzech powtórzeniach w warunkach powtarzalności (tą samą metodą, przez tego samego operatora, w niewielkich odstępach czasowych) mogą różnić się między sobą o więcej niż 1,1 mg tylko w jednym przypadku na dwadzieścia, przy poziomie ufności 95%. Obliczona wartość powtarzalności odnosi się do zakresu od 2,0 do 9,2 mg PM zebranych na sączkach, a jej znajomość pozwala na szybką kontrolę uzyskanych wyników w trakcie trwania badań. Precyzja wyrażona względnym odchyleniem standardowym w badanym przedziale mas PM wynosi: $7 \div 30\%$.

Zakres mas emitowanych PM zebranych na filtrach w trakcie prowadzonych testów na stacjonarnym stanowisku silnikowym wynosił około $2 \div 9$ mg, a masy oznaczonych SOF w PM wynosiły od około 0,2 do 1 mg. Ze względu na niewielką ilość materiału badawczego ekstrakcji poddawano pakiet sączków z trzech powtórzeń poboru PM w tych samych warunkach. Dla wybranych serii sączki analizowano oddzielnie (3 powtórzenia) w celu przeprowadzenia analizy statystycznej. Dane zebrano w tablicach 4 i 5.

Przeprowadzono analogiczną do przypadku PM analizę uzyskanych danych dla SOF wydzielonych z PM zebranych w 36 seriach pomiarowych, gdzie każdy pomiar w serii był trzykrotnie powtórzony. Stwierdzono przypadkową zależność S_x od X_{sr} i brak korelacji. Wartość średnią odchylenia standardowego 0,063 mg z populacji 36 odchyleń uznano za charakterystyczną dla metody oznaczania SOF w PM zbieranych na sączkach (linia czerwona na rysunku 7).

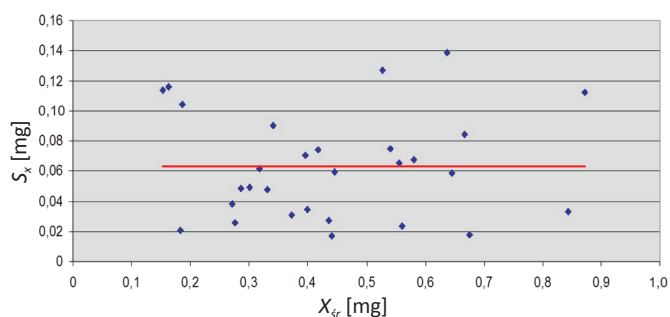
Wyznaczono rozstęp krytyczny (CR) będący granicą powtarzalności (r) metody oznaczania SOF w PM dla współczynnika rozstępu krytycznego 3,3 odpowiadającego trzem powtórzeniom na poziomie ufności 95%, którego wartość wynosi 0,210 mg. Na rysunku 8 przedstawiono wielkości rozstępów mas SOF oznaczonych w PM zebranych na sączkach w trakcie trzech powtórzeń w seriach pomiarowych, z zaznaczeniem, które serie nie mieszczą się w zakresie wyznaczonej powtarzalności.

Tablica 4. Wyznaczone ilości PM, SOF i składników SOF w I fazie pracy silnika

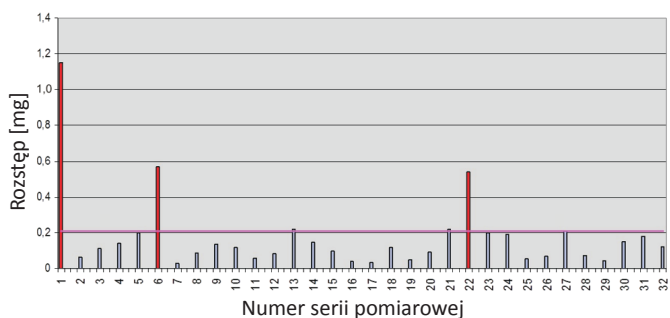
Warunki pomiaru		FAZA 1 0 h [mg]			FAZA 1 60 h [mg]		
		PM	SOF	IOF	PM	SOF	IOF
OS	Paliwo						
NP	Bez estrów	3,4	1,007	2,4	3,2	0,662	2,5
NP	ON + 20% (V/V) FAME	2,7	1,104	1,6	3,0	0,972	2,0
A		3,3	0,741	2,6	2,0	0,625	1,4
B		2,2	0,772	1,4	2,5	0,736	1,8
C		2,2	0,673	1,5	2,1	0,642	1,5
NP	ON + 20% (V/V) FAEE	2,9	0,642	2,3	2,9	0,764	2,1
B		2,7	0,498	2,1	3,4	0,462	2,9
C		2,6	0,619	2,0	3,1	0,638	2,4

Tablica 5. Wyznaczone ilości PM, SOF i składników SOF w II fazie pracy silnika

Warunki pomiaru		FAZA 2 0 h [mg]			FAZA 2 60 h [mg]		
		PM	SOF	IOF	PM	SOF	IOF
OS	Paliwo						
NP	Bez estrów	9,2	0,524	8,6	8,6	0,499	8,1
NP	ON + 20% (V/V) FAME	7,0	0,533	6,5	6,2	0,475	5,7
A		5,0	0,362	4,6	4,6	0,217	4,4
B		5,2	0,326	4,9	5,4	0,391	5,0
C		5,4	0,447	4,9	5,1	0,341	4,8
NP	ON + 20% (V/V) FAEE	5,7	0,407	5,3	4,6	0,379	4,3
B		4,0	0,192	3,8	4,4	0,318	4,1
C		3,1	0,187	2,9	4,9	0,227	4,6



Rys. 7. Zależność odchylenia standardowego S_x uzyskanego dla trzech oznaczeń SOF od średniej X_{sr} z tych powtórzeń



Rys. 8. Zestawienie wielkości rozstępów mas SOF oznaczonych z trzech powtórzeń

Podsumowanie

Analiza składu chemicznego PM emitowanych w spalaniu i oszacowanie niepewności ich oznaczeń w związku ze skomplikowaną procedurą badawczą opartą na operowaniu mikroilościami PM stanowi duże wyzwanie. Interpretacja uzyskanych profili składu chemicznego PM i ocena ich zmienności w powiązaniu z warunkami eksploatacji silnika i rodzajem paliwa jest wykonywana z zastosowaniem metod statystycznych. Spadek prędkości obrotowej i wzrost obciążenia w fazie 2 (1000 obr./min, 120 Nm) w stosunku do fazy 1 (3800 obr./min, 20 Nm) pracy silnika, powoduje wzrost całkowitej emisji PM zarówno dla oleju świeżego (0 h), jak i starzonego (60 h). Precyzja wagowych pomiarów emisji PM wyrażona względnym odchyleniem standardowym wynosi $7 \pm 30\%$. Zastosowanie biopaliw

obniża masę emitowanych PM w obydwu reżimach pracy silnika, w których prowadzono pomiary, niezależnie od stopnia zesterzenia oleju smarowego. W fazie 2 pracy silnika w stosunku do etapu 1 obserwuje się wzrost emisji frakcji nierozpuszczalnej PM (INSINOF) i spadek emisji frakcji rozpuszczalnej (SOF) zarówno dla oleju świeżego, jak i starzonego. Natomiast zwiększenie ilości tlenu w procesie spalania, wynikające z obecności biokomponentów w paliwie, powoduje skuteczniejsze spalanie paliwa i obniżenie zarówno emisji frakcji nierozpuszczalnej PM (INSINOF), jak i emisji frakcji rozpuszczalnej (SOF), z tym że obserwowana redukcja jest większa w przypadku INSINOF. W obydwu fazach pracy silnika redukcja emisji SOF jest większa przy zastosowaniu ON z FAEE.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 11, s. 817–824

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena wpływu biokomponentów w paliwie na profil składu chemicznego cząstek stałych (PM) z zastosowaniem analizy statystycznej* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: TA/0050/13/01, nr archiwalny: DK-4100-50/13.

Literatura

- [1] Burtscher H.: *Literature Study on Tailpipe Particulate Emission Measurement for Diesel Engines*. Fachhochschule Aargau, University of Applied Science, Switzerland, March 2001; http://www.akpf.org/pub/burtscher_bericht.pdf
- [2] Cisek J.: *Measurement Methodology of Exhaust Particulate Size Distribution*. Journal of KONES Internal Combustion Engines 2002, no. 1–2; http://www.ilot.edu.pl/Journal%20of%20KONES%202002%20No%201_2/01/str64.pdf
- [3] Czerwinski J., Stepień Z., Oleksiak S., Andersen O.: *Influences of Biocomponents (RME) on Emissions of a Diesel Engine with SCR*. Nafta-Gaz 2011, nr 3, s. 198–208.
- [4] EPA 40 CFR 1065; http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_08/40cfr1065_08.html
- [5] Inoue T., Masuda Y., Yamamoto M.: *Reduction of Diesel Particulate Matter by Oil Consumption Improvement*. SAE Paper 971630.
- [6] IP 442 *Analysis of fuel – and oil – derived hydrocarbons in diesel particulates on filters – Gas chromatography method*.
- [7] IP 443 *Extraction of soluble organic fraction (SOF) of diesel particulates collected on filters – Soxhlet extraction method*.
- [8] Knaffeldt Th., Schindler W.: *Diesel Particulates Formation and Properties*. AVL szkolenie. Graz 2007.
- [9] Linke M., Singer W.: *Particulate and Soot Measurement in view to EURO V*. PTNSS Kongres „The Development of Combustion Engines”. Kraków 2007.
- [10] Mayer A., Czerwinski J., Wyser M., Mattrel P., Heitzer A.: *Impact of RME/Diesel blends on particle formation, particle filtration and PAH emission*. SAE Paper 2005-01-1728.
- [11] Merksiz J.: *Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe o zaplonie samoczynnym*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań 1997.
- [12] Norma 91/542/ECE, od 2000 r. ESC – *European Steady Cycle*; http://www.vhm.umwelt.sg.ch/home/umweltbereiche/luftreinhaltung/massnahmenplan.Par.0035.DownloadListPar.0040.FileRef.tmp/buwal_magazin_stadtbusse_dieselruss.pdf
- [13] Norma ISO 8178 *Reciprocating internal combustion engines – Exhaust emission measurement*.
- [14] PN-EN ISO 4259 *Przetwory naftowe. Wyznaczanie i stosowanie precyzji metod badania*.
- [15] PN-ISO 5725-2 *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 2: Podstawowa metoda określenia powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej*.
- [16] PN-ISO 5725-6 *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 6: Stosowanie w praktyce wartości określających dokładność*.
- [17] Sarnat J. A., Demokritou P., Koutrakis P.: *Measurement of fine, coarse and ultrafine particles*. Ann Ist Super Sanità 2003, 39(3), 351–355; <http://www.iss.it/binary/publ/publi/393351.1108632056.pdf>
- [18] Stepień Z., Urzędowska W., Oleksiak S., Czerwinski J., Andersen O.: *Oddziaływanie olejów napędowych zawierających FAME na procesy degradacji smarowych olejów silnikowych i wielkość emisji cząstek stałych*. Nafta-Gaz 2011, nr 4, s. 272–281.



Mgr Xymena BADURA
Asystent w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: badura@inig.pl