

ЧЕРНЫЙ УГЛЕРОД. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ (материалы конгресса CIMAC-2016)

Учитывая прогнозируемый рост морских перевозок, особенно в Арктике, следует ожидать увеличения вредных выбросов от судов, если не будут приняты должные меры по их сокращению. Флот является источником 9 % выбросов SO_x и 18–30 % выбросов NO_x в мировом масштабе [1].

В глобальном масштабе доля судов в выбросах черного углерода (Black Carbon — BC) составляет менее 2 %, однако севернее 70-й широты большая часть выбросов BC идет именно от судов [1, 2]. Отложения BC на ледяных и снежных покровах вносят свой вклад в глобальное потепление. Ожидается, что Международная Морская Организация (IMO) введет ограничение допустимых выбросов BC. Таким образом возникла необходимость начать работы по методам их определения.

Известно, что идентификация и измерение выбросов BC — задача не из простых. Например, различные методы измерения, такие как абсорбционный, рефракционный и термический, дают разные результаты, однако известно лишь небольшое число исследований, посвященных глубокому изучению выбросов BC двигателей от судов. Настоящая работа по развитию методов измерения BC выполняется в рамках проекта «SEA-EFFECTS BC», совместно

реализуемого рядом исследовательских организаций и предприятий отрасли двигателестроения.

Измерение выбросов BC производилось на судовом двигателе Wartsila Vasa 4R32 в лаборатории VTT с использованием адекватных задаче методов (например, MAAP, FSN, MSS и PAS)**.

В процессе работы стала очевидна необходимость детального анализа также и других (помимо BC) выбросов, который бы позволил лучше осмысливать результаты, полученные с помощью различных методик, и сформировать базу знаний для последующих разработок. Для того чтобы реалистично воспроизвести состав отработавших газов судового дизеля, был использован целый ряд различных топлив с содержанием серы от 0,1 до 3,5 %. В докладе представлен предварительный анализ результатов, полученных при измерении выбросов BC от судовых двигателей. Дальнейшая работа будет посвящена валидации методов измерений в судовых условиях и более глубокой оценке результатов с тем, чтобы правильно определить область применения каждого из методов. Кроме того, тематика проекта «SEA-EFFECTS BC» включает онлайн-мониторинг и организационные аспекты измерения вредных выбросов.

Перевод выполнен к.т.н. Г. Мельником

ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЧЕРНОГО УГЛЕРОДА В ОГ ДИЗЕЛЯ ПРИ РАБОТЕ НА РАЗЛИЧНЫХ МОРСКИХ ТОПЛИВАХ

Paivi Aakko-Saksa,

VTT Technical Research Centre of Finland Ltd и др.

(всего 20 авторов из 5 научных предприятий)

Введение

Выбросы BC в атмосферу способствуют глобальному потеплению двояким образом — прямо, влияя на поглощающую способность атмосферы, и косвенно, ускоряя таяние льда и снега, на которых эти выбросы оседают. Последнее в особенности актуально для Арктики, где ожидается рост судового трафика, следовательно, вредных выбросов [3]. Международная Морская Организация (IMO) в настоящее время изучает вопрос о контроле выбросов BC на региональном и международном уровне, в связи с чем начата разработка методики измерений BC в районах

навигации. Таким образом, IMO пришла к пониманию необходимости методологически-независимого определения BC с учетом различных свойств частиц [4]. IMO определены следующие четыре метода, которые в принципе могли бы быть сертифицированы для измерения BC: фотоакустическая спектроскопия (PAS), многоугольная абсорбционная фотометрия (MAAP), лазерно-индуцированное тепловое излучение (LII) и дымовое число фильтра (FSN). Обзор методов количественной оценки элементарного углерода (EC) и BC содержится, например, в работе Lack и др. [10]. Рекомендации по документированию BC представлены в работе Petzold и др. [12].

Основные светопоглощающие компоненты ОГ дизеля — BC и коричневый углерод (BrC). Последний состоит из светоабсорбирующих органических соединений, таких как рефрактерные полиароматические компаунды. Элементарный углерод (EC) — это рефрактерная нелетучая составляющая частиц (PM), измеряемая термическими методами, которая с BC не сопоставима. Общая поглощающая способность аэрозолей определяется их химическим составом, который зависит от их источника и от процессов их старения в атмосфере [4–7].

* Мнение авторов публикации не соответствует официальным данным Международной морской организации (IMO), согласно которым выбросы NO_x флотом не превышают 5 % от глобальных выбросов антропогенных источников загрязнения атмосферы — примечание редакции.

** Расшифровка аббревиатур методов измерений приведена в конце доклада

В видимом диапазоне спектра преобладает поглощение света частицами ВС. В коротковолновой части спектра основную роль в поглощении света играет BrC, который демонстрирует более сильную зависимость от длины волны по сравнению с ВС [8]. Поглощающие свойства мелких аэрозольных частиц также сильнее в ближней ультрафиолетовой области, нежели в области более длинных волн. По-видимому, в поглощении видимого света в области более длинных волн определенную роль играет слой сульфатов, сорбированных на частице ВС. Сульфатные аэрозоли способствуют охлаждению атмосферы. Соединения, конденсируемые на ВС (оболочка), такие как полулетучие вещества и водяной пар, могут увеличить поглощение на 30–50 %. Точность большинства методов измерения, основанных на использовании фильтров, снижается из-за многократного рассеяния на волокне фильтрующего материала осевшими на фильтре аэрозолями (удлиняющими оптический путь и усиливающими коэффициент отражения) и светопоглощающими частицами (укорачивающими оптический путь и засоряющими фильтр) [4, 11]. Кроме того, имеет место изменение светопоглощения вторичными органическими аэрозолями (SOA) [5–7]. По мнению Kanaya и др. [9], по мере «старения» увеличивается толщина слоя, покрывающего частицы, что может приводить к завышенным значениям ВС из-за эффекта фокусировки.

Ряд работ, посвященных взаимному сравнению результатов измерения методами МААР и РАС, демонстрирует хорошую корреляцию между ними, хотя и с непостоянным наклоном линии регрессии [6]. С точки зрения точности измерений, помимо выбора приборов и методов измерений, чрезвычайно важна стандартизация методов пробоотбора и обработки проб, в особенности когда речь идет об использовании новых топлив и новых методов измерения выбросов. Указанные факторы могут, например, влиять на конденсацию соединений серы и углеводородов на поверхности PM, а следовательно, и на оптические свойства присутствующих в ОГ аэрозолей и распределение частиц по размерам.

Выбросы от судов в Арктике

Проект «черный углерод» (SEA-EFFECTS BC) имеет целью повысить достоверность оценки выбросов с судов и определить метод такой оценки, применимый в судовых условиях.

Первая серия измерений в рамках данного проекта была проведена на судовом дизеле в лаборатории VTT. В ней использовались различные приборы для измерения ВС, основанные на оптическом, термооптическом и рефракционном методах. Из методов измерений, планируемых к

применению ИМО, были испытаны следующие: PAS, MAAP и FSN, а также масс-спектрометр для определения сажевых аэрозольных частиц (SP-AMS). Кроме того, были проанализированы распределения частиц по размерам, составу и физическим свойствам, что позволило глубже понять и оценить результаты измерений с помощью разных приборов и методов. В настоящей статье описаны условия, программы и методы испытаний, а также приведена предварительная оценка результатов. Основное внимание уделено сравнению результатов измерений ВС, выполненных разными методами. В дальнейшем намечено продолжение испытаний на борту судна, оборудованного скруббером. Проект «SEA-EFFECTS BC» выполняется в рамках программы «Arctic Seas» правительенного агентства Tekes в Финляндии. Исполнители проекта образуют консорциум, куда входят четыре научно-исследовательских организации и восемь промышленных компаний.

Проведение испытаний

Условия испытаний

Испытания проводились в лаборатории VTT на среднеоборотном двигателе Wartsila Vasa 4R32 LN мощностью 1,6 МВт (табл. 1). Размерность дизеля является типичной для вспомогательных судовых двигателей. Для испытательного стенда была создана специальная топливная система, обеспечивающая возможность быстрого переключения между различными видами легких и тяжелых топлив. Испытания проводились на двух нагрузочных режимах — 75 и 25 % от名义альной нагрузки, характерных для плавания соответственно в открытом море и в акватории порта.

Опытный двигатель оборудован механической системой впрыска, более чувствительной к свой-

Таблица 1

Характеристики опытного двигателя

Тип двигателя	Wartsila Vasa 4R32 LN E
Номинальная мощность, кВт	1640
Число цилиндров	4
Номинальная частота вращения, об/мин	750
Диаметр цилиндра/ход поршня, мм	320/350
Степень сжатия	13,8
Направление вращения	по часовой стрелке
Порядок вспышек	1–3–4–2
Углы открытия/закрытия выпускного клапана	56° до ВМТ/ 44° после ВМТ
Углы открытия/закрытия впускного клапана	52° до ВМТ/28° после ВМТ
Давление подъема иглы форсунки, бар	520
Угол опережения впрыска топлива(в статике)	12,3 град ПКВ до ВМТ

Таблица 2

Свойства топлив, использовавшихся при испытаниях

	0,1 % S DMB	0,5 % S IFO	2,5 % S HFO	Bio30
Плотность (15/50 °C), кг/м ³	870/—	—/906	—/979	866/—
Вязкость (40/50 °C), мм ² /с	4,8/—	—/127	—	6,7/—
Вязкость (80 °C), мм ² /с	—	—	187	—
Коксовый остаток				
10 % D, % (массы)	<0,1	—	—	2,4
100 %, % (массы)	—	3,7	18,3	—
Сероводород, мг/кг	<10	<10	<10	<10
Вода (K.-F.), мг/кг	53	—	—	197
Вода, % (V/V)	—	0,22	0,54	—
Общий осадок, % (массы)	<0,01	0,25	0,37	<0,01
Зола (775 °C), % (массы)	<0,005	0,038	0,094	<0,005
Температура вспышки, °C	86,5	206,0	103,0	67,5
Температура застывания, °C	0	+30	—5	—9
Температура помутнения, °C	+3	—	—	—3
90 % (V/V выкипание), °C	358	—	—	334
Цетановый индекс/число	49,9/—	—/44,5	—/26,1	46,4/—
CCAI	—	780	848	—
Кислотное число (TAN), мг KOH/г	0,025	0,619	0,776	3,33
Общее кислотное число, мг KOH/г	—	—	<0,1	<0,1
HFRR (смазывающая способность), мкм	349	178	154	220
Коррозионная агрессивность (проба на медную пластинку)	1	1	1	1
Коррозия стали	1	1	Интенсивная	1
Содержание йода, г I/100 г	—	—	—	49
Низшая теплотворная способность, кДж/кг	42,5	42,1	40,3	40,7

и в конце программы испытаний, для того чтобы определить изменение уровня выбросов за время испытаний. Суточный испытательный цикл включал в себя следующие режимы:

➤ прогрев двигателя в течение одного часа: 10 минут работы при нагрузке 50 % и 50 минут работы при нагрузке 75 %;

➤ испытания при нагрузке 75 % (утренний сеанс): сбор частиц из выпускной трубы и измерения выбросов по ИСО 8178 (предобработка проб периодически включается и выключается);

➤ изменение нагрузки: работа в установившемся режиме не менее 30 минут для стабилизации параметров;

➤ испытания при нагрузке 25 % (вечерний сеанс): сбор частиц из выпускной трубы и измерения выбросов по ИСО 8178 (предобработка проб периодически включается и выключается).

Перечень и схема подключения контрольно-измерительных приборов представлен на рис. 1. В дымомер с фильтром поступают неразбавленные отработавшие газы из выпускной трубы. Пробо-

ствам топлива (главным образом вязкости и плотности), влияющим на начало впрыска и на процесс формирования факела. Так, например, высокие значения плотности и вязкости способствуют раннему впрыску, что увеличивает температуру сгорания. При этом КПД двигателя и выбросы NO_x увеличиваются, а выбросы PM, напротив уменьшаются [31]. Современные двигатели с системой common rail по понятным причинам менее чувствительны к свойствам топлива, чем двигатели с механическим впрыском.

Чтобы обеспечить одинаковую для различных топлив вязкость (порядка 16 мм²/с), его температура поддерживалась на уровне 28–34 °C для легкого топлива 0,1 % S и смеси Bio30. Для тяжелого топлива 0,5 % S температура поддерживалась на уровне 100 °C, а для топлива 2,5 % S — на уровне 134 °C. Давление подкачки топлива менялось в пределах от 9,6 до 12 бар. Такие вариации могут влиять на работу двигателя. Параметры опытного двигателя на данной стадии проекта специально под каждый вид топлива не подстраивались. Значения температуры и влажности в стендовом помещении в течение всего цикла испытаний оставались практически постоянными.

Топливо и масло. Двигатель испытывался при работе на топливах с содержанием серы 0,1, 0,5, 2,5 %, а также на смеси биотоплив. Морское дизельное топливо с содержанием серы 0,1 % в дальнейшем обозначается как «0,1 % S», топливо с содержанием серы 0,5 % — как «0,5 % S», а тяжелое топливо — как «2,5 % S». Смесь морского дизельного топлива с биотопливами в соотношении 30:70 обозначается как «Bio30». Помимо содержания серы, все перечисленные топлива существенно различались между собой по плотности, вязкости и химическому составу. Например, биотопливо содержало 3,9 % (массы) кислорода. В испытаниях использовалось машинное масло Shell Argina XL 40. Наработка двигателя на свежем масле перед началом испытаний составляла 200 часов.

Для анализа образцы топлив и масел направлялись в лабораторию «ASG Analytik-Service GmbH». Свойства топлив приведены в табл. 2. Они отличаются между собой целым рядом свойств, в том числе — содержанием серы, плотностью, вязкостью, содержанием кислорода и водорода, углеродным соотношением (H/C), зольностью и содержанием металлов. Анализы подтвердили хорошее состояние масла как до, так и после испытаний. Содержание металлов в свежем масле было минимальным.

Испытательный цикл и разбавление отработавших газов. Топливо 0,1 % S испытывалось в начале

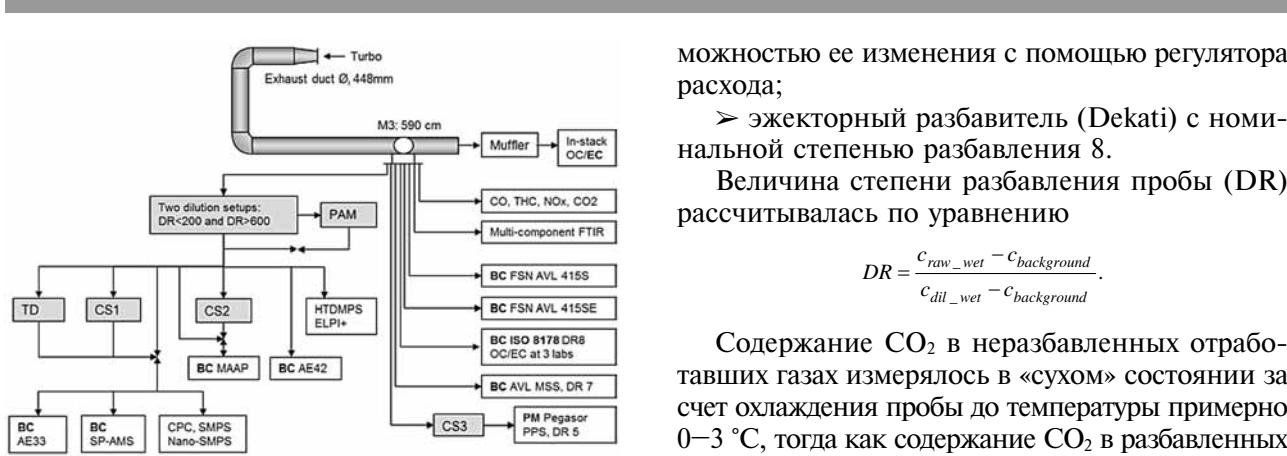


Рис. 1. Приборы и средства измерения, применяемые в проекте «SEA-EFFECTS BC»

отбор РМ производится с разбавлением газов согласно стандартной процедуре ИСО 8178. Датчик микрочастиц сажи AVL (MSS) и датчик частиц Pegasor Particle Sensor (PPS-M) имеют собственные системы разбавления. Применение методов спектрометрии (MAAP), SP-AMS (сортировка частиц по размерам) и РАМ камера массы потенциальных аэрозолей требуют высокой степени разбавления газов. Для всех видов топлива в качестве стандартной была использована степень разбавления менее 200, а при использовании камеры РАМ степень разбавления устанавливалась в пределах 600–1800.

В измерениях использовались две разные конфигурации системы с высокой степенью разбавления. Система состоит из нескольких разбавителей — с нагревом и без него. Мониторинг степени разбавления велся непрерывно в режиме реального времени с помощью газоанализаторов, отбор проб для которых производился в разных точках выпускного тракта, с последующим разбавлением или без него. Одновременно велся мониторинг значений температуры, давления и влажности, а также примесей в разбавляющем воздухе. Первый вариант системы, состоявший из двух разбавителей, обеспечивал степень разбавления газов порядка 100. Для первичного разбавления использовался разбавитель с пористой трубкой (PTD), отрегулированный на степень разбавления порядка 12. В качестве вторичного использовался эжекторный разбавитель (Dekati) с номинальной степенью разбавления 8. Второй вариант системы для сильного разбавления состоял из трех разбавителей:

➤ нагреваемый эжекторный разбавитель (модифицированный разбавитель Dekati), обеспечивающий степень разбавления порядка 4,5 с температурой разбавляющего воздуха порядка 350 °C;

➤ вторичный эжекторный разбавитель (Dekati) с номинальной степенью разбавления 8 и воз-

можностью ее изменения с помощью регулятора расхода;

➤ эжекторный разбавитель (Dekati) с номинальной степенью разбавления 8.

Величина степени разбавления пробы (DR) рассчитывалась по уравнению

$$DR = \frac{c_{\text{raw_wet}} - c_{\text{background}}}{c_{\text{dil_wet}} - c_{\text{background}}}.$$

Содержание CO₂ в неразбавленных отработавших газах измерялось в «сухом» состоянии за счет охлаждения пробы до температуры примерно 0–3 °C, тогда как содержание CO₂ в разбавленных отработавших газах измерялось во «влажном» состоянии. Поправка на влажность при определении CO₂ вводилась в зависимости от влагосодержания «влажных» отработавших газов, измеряемых с помощью FTIR. Значения концентрации CO₂ в разбавленных газах были в диапазоне 650–1000 ppm при степени разбавления менее 200.

В этом случае погрешность определения степени разбавления была в пределах ±15 %. При росте разбавления до 600 концентрация CO₂ в разбавленных газах составляла 440–470 ppm, а в одном из опытов — всего лишь 410 ppm. Типичные значения концентрации CO₂ в разбавляющем воздухе — 365–395 ppm. Следовательно, при степени разбавления, равной 600 и более, погрешность его определения весьма высока.

При работе с высокосернистыми топливами существует опасность засорения разбавителя. Для исключения засорения нагревался первый разбавитель, однако засорение при работе с высокосернистыми топливами наблюдалось во вторичном разбавителе (без нагрева).

Катализитические десорбера (CS) и термосепаратор (TD). Согласно предварительно разработанной программе вначале исследовалось влияние обработки пробы на значение ВС, измеренное с помощью катализитического десорбера [14] и термосепаратора [15], затем были выполнены измерения содержания ВС с помощью аэталометров, MAAP, SP-AMS, сканирующих классификаторов мобильных частиц (Nano-SMPS или Long-SMPS), а также счетчика ядер конденсации (CPC). Термообработка присутствующих в газах аэрозолей удаляет с их поверхности летучие вещества, оставляя для измерения твердую (или нелетучую) часть аэрозольных частиц. Это позволяет повысить точность определения количества ВС в пробах, взятых с разных катализитических десорберах. Десорбер удаляет летучий и полулетучий органический углерод с поверхности катализатора, нагревшегося до 300 °C, а также улавливает соединения, содержащие серу. Термосепаратор удаляет полулетучий материал путем поглощения газообразных составляющих. В TD

аэрозоль нагревается до 265 °C, после чего испарившийся материал поглощается активированным углем. Нагрев десорбера (CS) и термосепараторов (TD) периодически отключается для сравнения массы задержанных частиц. Так, после нагрева в TD потери массы измеряемых твердых частиц составили 24,5 %, т. е. были в том же диапазоне, что и потери в CS согласно работе Amanitidis и др. [14].

Камера массы потенциальных аэрозолей (PAM). Масса потенциальных аэрозолей определяется как максимальная масса аэрозолей, образовавшихся в камере по мере окисления газов-предкursorов. Камера PAM — это небольшая и простенькая проточная камера, продуваемая озоном (O_3), гидроксидом (OH), гидропероксидом (HO_2), и облучаемая ультрафиолетовым светом [16, 17]. В настоящем исследовании камера PAM использовалась при работе с каждым видом топлива в заранее определенные периоды времени. Расход через камеру PAM устанавливался на уровне 6–7 л/мин, а напряжение питания ламп поддерживалось на максимуме (230 В). Типичное значение влажности (RH) составляло 20–30 %, при температуре 25 °C и концентрации озона 13–20 ppm. Старение пробы при ее прохождении через камеру эквивалентно двум дням старения в атмосфере. Потери в камере PAM составляли порядка 30 %.

Аналиторы и методы измерения

Выбросы CO, HC и NO_x измерялись анализаторами, удовлетворяющими требованиям ИСО 8178, а именно:

- HC — пламенно-ионизационный детектор с подогревом (HFID, J.U.M Engineering);
- NO_x — хемилюминесцентный детектор с подогревом (HCLD, Eco Physics);
- CO, CO_2 — недиспергирующий инфракрасный анализатор (NDIR, Maihak AG);
- O_2 — парамагнитная ячейка (Maihak AG).

Величины концентрации газовых компонентов регистрируются ежесекундно и усредняются через каждые 10–15 минут. Результаты измерения выбросов рассчитываются по ИСО 8178. Более 10 газообразных компонентов измерялись с интервалом 20 секунд с помощью метода Фурье-ИК (FTIR) анализатором типа Gasmet DX-4000, в том числе спектрометром FTIR измерялось содержание диоксида серы (SO_2).

Кроме нормируемых газообразных выбросов, регистрировался целый ряд параметров двигателя, систем топливоподачи, выпуска, охлаждения и смазки.

Дымовое число фильтра (FSN). Традиционный метод измерения сажесодержания отработавших газов, не требующий их разбавления — это метод FSN. Принцип FSN, реализованный в

фильтрационном дымомере фирмы AVL, основан на светопоглощении. В этом приборе используется изменение отражательной способности фильтра в зависимости от степени его загрязнения. В экспериментах были использованы дымомеры двух поколений — AVL 415S и AVL 415SE. Пересчет величины FSN в значение концентрации частиц производится по уравнениям ИСО 8178–1 (2006, уравнение А. 16). FSN является стандартным методом измерения дымности ОГ в соответствии с ИСО 10054.

Датчик микрочастиц сажи AVL. Принцип измерения MSS основан на фотоакустическом методе. Он заключается том, что модулированный луч лазера создает звуковые волны, улавливаемые микрофоном. Разбавленные отработавшие газы (ОГ) пропускаются через измерительную камеру, где подвергаются воздействию модулированного лазерного луча, что сопровождается их нагревом. Твердые частицы поглощают свет с длиной волны 808 нм. Модулированный нагрев ОГ вызывает периодическую пульсацию давления в измерительном объеме и, как следствие, звуковые волны, улавливаемые микрофоном. Сигнал усиливается предусилителем и фильтруется основным усилителем. Прибор MSS, состоящий из датчика и кондиционера для разбавления, обеспечивает непрерывное измерение концентрации BC в реальном времени.

Многоугольный абсорбционный фотометр (МААР). Прибор МААР 5012 (производства «Thermo Scientific») измеряет относительное изменение светопропускания по мере накопления частиц на фильтре, а также коэффициент отражения рассеянного света с помощью нескольких детекторов одновременно. Отражение и рассеяние света происходит в разных направлениях из-за различий в форме и размерах частиц. Используется свет с длиной волны 670 нм. Расчеты основаны на удельном светопоглощении при определенной длине волны. МААР измеряет испускаемый и отраженный свет под двумя углами, уменьшая тем самым инструментальные дефекты изображения, поэтому точность измерений BC в данном случае выше, чем при использовании аэталометров. Прибор обеспечивает непрерывное измерение мгновенных значений количества частиц, но требует высокой степени разбавления отработавших газов.

Аэталометры (AE). Действие прибора основано на изменении поглощения испускаемого света в результате скопления аэрозольного осадка на армированной ленте из кварцевого волокна. Лента автоматически перемещается в момент превышения порогового значения аэрозольной нагрузки [23]. В настоящих испытаниях применялся аэталометр типа AE42 и новая модель

MAGEE AE33, описанная в работе Drinovec и др. [13]. В обоих приборах ВС определяется по поглощению света с длиной волны 880 нм. В AE33 используются следующие участки спектра: 370 (UV), 470 (синий), 520 (зеленый), 590 (желтый), 660 (красный), 880 (IR-1) и 950 нм (IR-2). Кроме того, в AE33 используется технология DUALSPOT™, идея которой заключается в том, что аэрозоль собирается параллельно в двух точках с различной скоростью засорения, причем обе точки анализируются одновременно во избежание проявления «эффектов местного засорения». Обычным аэталометрам свойственны завышение значений ВС на свежем фильтре и занижение их на засоренном фильтре [18]. Как утверждают Collaud Coen и др. [6], значения, измеренные на слабо загрязненном фильтре, ближе всего к реальной концентрации ВС. Коррекция показаний аэталометра — вещь достаточно сложная из-за необходимости учитывать целый ряд разного рода оптических помех. Кроме того, метод коррекции должен быть применим ко всем типам матриц. Аэталометр обеспечивает непрерывное измерение мгновенных значений измеряемой величины, но требует высокой степени разбавления отработавших газов.

Масс-спектрометр для определения сажевых аэрозольных частиц. SP-AMS представляет собой масс-спектрометр высокого разрешения с детектором аэрозолей (HR-ToF-AMS), дополненный лазерным (с внутренним резонатором Nd:YAG, 1064 nm) испарителем [24]. Система с двумя испарителями позволяет определять мгновенные значения массы РМ и распределенный по размерам химический состав субмикронных частиц ВС, а также некоторых металлов и элементов. В HR-ToF-AMS используются аэродинамические линзы для формирования узкого пучка частиц, пропускаемых через детекторную камеру, где нерефрактерные вещества (не обладающие термостойкостью) мгновенно испаряются в глубоком вакууме при контакте с нагретой (до 600 °C) поверхностью. При такой температуре испаряются только нерефрактерные вещества. В SP-AMS частицы испаряются либо в обычном вольфрамовом испарителе (600°) для определения неорганических ионов и концентраций органического углерода (ОС), либо с помощью SP-лазера (с внутренним резонатором Nd:YAG, 1064 nm) для определения светопоглощающих рефрактерных веществ, таких как, например, ВС и металлы. Испарившиеся соединения ионизируются за счет энергии ударной ионизации электронов (70 eV). Образовавшиеся ионы направляются во времяпролётную камеру. В качестве детектора использована многоканальная

плата (MCP). Разрешение по импульсу при измерениях прибором AMS составляет 60 секунд (30 секунд на определение состава, и столько же — на сортировку по размерам). SP-AMS выполняет в реальном времени анализ концентрации огнеупорных ВС (rBC), состава РМ (органические вещества, сульфаты, нитраты и т. п.), а также распределения по размерам рассортированных частиц.

Однако нужно учесть, что для работы с ОГ дизеля требуется высокая степень их разбавления. Кроме того, из-за ограничений, связанных с аэродинамическими линзами, частицы размером менее 30 nm не определяются.

Датчик частиц Pegasor (PPS-M). Действие прибора основано на измерении электрического заряда частиц. В состав PPS-M входит эжектор, в котором поток рабочей среды создается чистым газом, свободным от частиц. Частицы, проходящие через датчик, заряжаются ионизированным воздухом. Заряд частицы зависит от ее размеров [25]. Ионы, не связанные с частицами, удаляются из газового потока с помощью ионной ловушки, которая по существу представляет собой электростатический уловитель с небольшим электрическим полем. В отсутствие свободных ионов электрический ток поддерживается исключительно потоком заряженных частиц. Электрический ток, выходящий из датчика с заряженными частицами, может быть измерен, что дает возможность быстрого прямого измерения мгновенного значения концентрации частиц, выраженной в виде их массы или количества. Отсутствие накопителей позволяет обеспечить длительный интервал работы без техобслуживания и очистки. Прибор PPS-M работает в режиме реального времени и не нуждается в расходных материалах. Он отличается малым временем отклика и широким динамическим диапазоном. Однако необходима калибровка прибора на месте установки, кроме того, его чувствительность в отношении крупных частиц ($D_p > 1$) ограничена.

Элементарный и органический углерод (EC/ОС). Для его измерения в VTT использовался анализатор типа 4L фирмы «Sunset Laboratories Inc». Метод EC/ОС основан на принципе термооптического анализа [26]. В нем непрерывно измеряется коэффициент пропускания лазерного луча через пробоотборную матрицу, при этом в приборе постоянно регулируется температура и состав газовой среды. Во второй фазе проба охлаждается, вводится смесь O₂/He, после чего температура снова поднимается. Углерод окисляется до углекислого газа, который затем переходит в метан и улавливается детектором FID. Наличие органических веществ, пиролиз которых ведет к образованию ЕС, компенсируется непре-

рывным измерением коэффициента пропускания лазера. На основе данных отклика FID и коэффициента пропускания лазера рассчитываются количества ОС и ЕС в пробе. Для калибровки используются метан и сахароза. При этом могут использоваться различные программы температурных режимов. В программе NIOSH 5040 производится пошаговый нагрев пробы в атмосфере гелия (He) до температуры 850–900 °C для удаления ОС, или до более низкой пиковой температуры, если становится видна явная потеря ЕС. Протокол EUSAAR2 (prEN 16909) использует пиковую температуру гелиевой фазы 650 °C для снижения риска преждевременного выделения ЕС. Также считается, что EUSAAR2 минимизирует пиролиз за счет использования более низкой, хотя и достаточной температуры в гелиевом режиме, и более длительных интервалов выдержки при каждой температуре [19].

Анализ на ЕС/ОС является хорошо известной процедурой. Однако он чувствителен к составляющим РМ, кроме того, согласно ряду источников, приборы ЕС/ОС нуждаются в значительной температурной коррекции. Влияние сульфатов, металлов и ОС существенно увеличивает погрешность анализа на ЕС термооптическим методом ввиду трудностей разделения ЕС и ОС. Эффект преждевременного выделения ЕС может быть усилен присутствием минеральных окислов, являющихся катализаторами сгорания ЕС при высоких температурах в инертном режиме [20, 21, 27]. В настоящем исследовании в некоторых образцах наблюдалось докислородное разделение. При работе на топливе 2,5 % S пробы РМ содержали значительное количество металлов. Для некоторых проб разделение ЕС/ОС происходило в середине большого пика FID, где небольшие изменения в параметрах лазера приводят к существенным различиям в результатах определение ЕС. Поэтому пришлось испробовать различные температурные программы и различные методы предобработки фильтров с осадком. В конце концов в качестве оптимального варианта был выбран метод EUSAAR2 без предобработки фильтров с осадком. Анализы проводились параллельно тремя лабораториями, VTT, FMI и UEF, при этом полученные результаты сопоставлялись попарно. В настоящем докладе приводятся результаты анализов, выполненных в VTT. Для анализа брались пробы как минимум из двух фильтров РМ для каждого сочетания вида топлива и величины нагрузки, причем эти сочетания (режимы) соответствовали испытательному циклу по EUSAAR2.

Сбор РМ и их состав. Отбор проб из выпускной трубы производился в соответствии с требованиями стандарта EN 13284-1. Фильтр находился

внутри выпускного тракта при наиболее типичных для его работы условиях. Фильтр и держатель фильтра в сборе предварительно нагревали, выдерживали ночь в экскаторе для стабилизации и наутро взвешивали. После взятия пробы фильтр в сборе нагревался до 160 °C, выдерживался ночь в экскаторе для стабилизации и наутро взвешивался. Циклон для удаления крупных частиц не использовался. Для сбора РМ использовалась система разбавления части потока по ИСО 8178 (AVL Smart Sampler). В этом приборе часть потока отработавших газов отбирается для разбавления фильтрованным воздухом, после чего поток пропускается через фильтр для отделения частиц. Никакие устройства для удаления крупных частиц, как, например циклон, не использовались. Степень разбавления для определения РМ с помощью прибора AVL Smart Sampler равнялась 8 (согласно ИСО 8178 она должна быть не менее 4). Температура поверхности фильтра не превышала 52 °C. Скорость на входе фильтра диаметром 70 мм составляла 37 см/с (должна быть в пределах 35–100 см/с). Соединительная линия нагревалась до температуры 200–250 °C.

Для отбора проб использовались фильтры типа Munktell MK360. Для отбора газов из выпускной трубы использовались фильтры меньшего размера (наружный диаметр 47 мм). Фильтры подвергались предварительной очистке при температуре 400 °C для проб из выпускной трубы или 850 °C для пробоотбора по ИСО 8178 (двухчасовая выдержка и стабилизация). Фильтры со скопившимся осадком хранились в морозильной камере.

Определение химического состава частиц, собранных по ИСО 8178 на фильтрах Munktell 360 производилось путем экстракции (в микроволновой печи) с помощью азотной и плавиковой кислот (EN 14385) и последующего анализа в масс-спектрометре (ICP-MS). Анализ осадка в эталонных фильтрах показал относительно высокую концентрацию отдельных элементов, таких как кальций, натрий и железо. Содержание топлив и масел в РМ оценивалось с помощью элементов-маркеров. Наилучшим маркером для масел оказался кальций, а для высокосернистых топлив — ванадий.

Пробы для определения РМ по ИСО 8178 собирались также с помощью фильтров типа Pallflex TX40H120-WW (наружный диаметр 70 мм). Для определения доли органических фракций (SOF) в РМ они извлекались с помощью толуола с последующим взвешиванием фильтра. Анализ на содержание анионов, включая сульфаты, производится путем вытяжки из водной эмульсии изо-пропанола путем электрофореза. Расчет количества

Таблица 3

Основные параметры и технические характеристики приборов для измерения ВС, ЕС и мгновенных значений РМ²

	Степень разбавления	Проба, л/мин	Диапазон (разбавленные газы)	Предел обнаружения	Частота опроса
AVL 415S/SE	Без разбавления	~10	ВС 0–32 000 мг/м ³	~0,02 мг/м ³	
AVL MSS	DR 7 (до 2–20)	3,8	ВС 1–1000 мг/м ³		До 10Hz
MAAP	DR <200; DR >600	6 (до 16,7 л/мин), PM1	ВС 0–60, 0–180 мкг/м ³ (30/10 мин 16,7 л/мин)	<0,1 мкг/м ³ (2 мин)	1 мин
Аэталометры	DR <200; DR >600	2 1 минср. (до 2–5 л/мин) PM1	ВС <0,01 до >100 мкг/м ³	<0,005 мкг/м ³ (1 час)	1 мин (возможно 1 с)
SP-AMS	DR <200; DR >600	0,1	ВС 0,04 мкг – 2 мг/м ³	<0,04 мкг/м ³ (1 мин)	1 мин
PPS-M	DR5	<10	PM 1–250 мг/м ³		0,2 с
ЕС	^a		Диапазон ЕС 1–15 мкгС/см ² ^b	ЕС 0,2 мкгС/см ²	

^a Пробоотбор РМ по ИСО 8178: СТР 8, пробоотбор из выпускной трубы: без разбавления.

^b Пробы в данном исследовании: ЕС 0,7–16 мкгС/см².

связанной воды в сульфатах производился согласно нормам SAE J1936 в предположении, что относительная влажность равнялась 50 % для всех видов топлива, за исключением 2,5 % S, для которого эта цифра была соответственно снижена. Для определения количества полиароматических углеводородов (ПУ) производилась вытяжка толуолом.

Сортировка частиц по размерам. Для этого использовались приборы (SMPS, CPC, ELPI+ и HDTMA). Анализ результатов данных измерений еще не завершен.

Основные параметры и технические характеристики приборов для измерения ВС, ЕС и мгновенных значений РМ сведены в табл. 3.

Результаты

CO, HC, NO_x, и CO₂ — в Приложении уровень выбросов представлен в следующих единицах: масса/Нм³, килограммы эквивалентного нефтепродукта (kg_{oe}) и масса/кВт·ч. Концентрации веществ приведены к нормальным значениям давления и температуры — соответственно 101 325 Па и 273,15 К (Нм³). Выброс в расчете на килограммы эквивалентного нефтепродукта (kg_{oe}) — единица, удобная для сравнения, так как нивелирует различие в энергосодержании разных топлив. Калорийность 2,5 %S и Bio30 меньше, чем 0,1 % S и 0,5 % S главным образом благодаря соответственно низкому значению соотношения водород–углерод в топливе 2,5 % S и малому содержанию кислорода в топливе Bio30.

Выбросы НС и CO при нагрузке 75 % ниже, чем при нагрузке 25 %, в то время как по выбросам NO_x наблюдается обратная картина. При повышении нагрузки температура горения возрастает, что ведет к повышению выбросов NO_x. На выбросы влияют также свойства топлива. Например, присутствующий в биотопливе кислород увеличивает выбросы NO_x [28]. Выбросы CO₂ зависят, в основном, от содержания углерода в топливе. Наибольшей величины они достигают в топливе 2,5 % S, содержащем максимальное количество углерода.

РМ. Выбросы РМ существенно зависят от содержания в топливе серы (рис. 2). Максимальные выбросы РМ имели место при использовании топлива 2,5 % S: 153 мг/Нм³ (850 мг/кВт·ч) при нагрузке 75 % и 134 мг/Нм³ (1040 мг/кВт·ч) при нагрузке 25 %. Для остальных топлив выбросы РМ находились в пределах от 18 до 44 мг/Нм³ (100–240 мг/кВт·ч) при нагрузке 75 %, и от 52 мг/Нм³ до 103 мг/Нм³ (390–810 мг/кВт·ч) при нагрузке 25 %. Второе место по выбросам РМ на всех нагрузках заняло топливо 0,5 % S, дальше расположились топлива 0,1 % S и Bio30. Зависимость выбросов РМ от содержания серы в топливе, полученная в ходе данного исследования, совпадает с данными Ristimaki и др. [32], а также Sippula и др. [33].

Результаты измерений датчиком PPS-M ближе всего к результатам анализа проб из выпускной

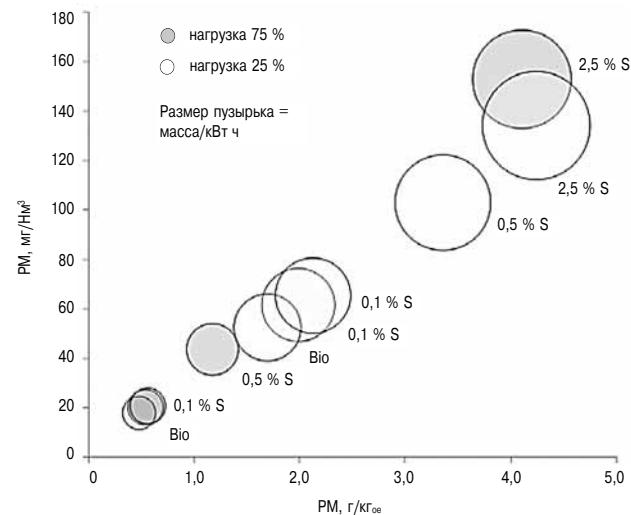


Рис. 2. Выбросы РМ в единицах: масса/Нм³, масса/килограмм эквивалентного нефтепродукта (kg_{oe}) и масса/кВт·ч, РМ по ИСО 8178 (DR = 8)

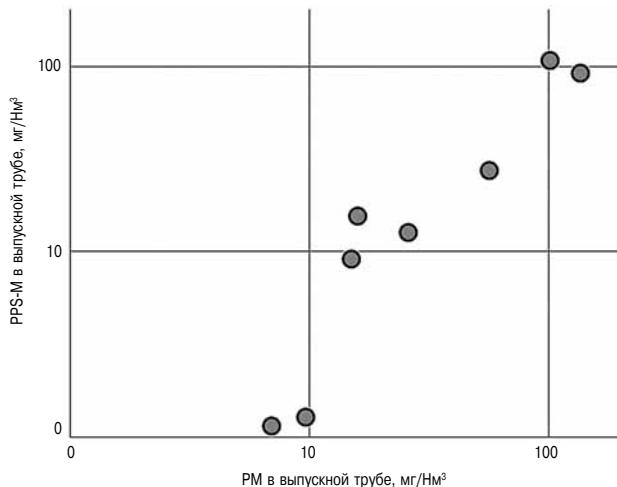


Рис. 3. Сравнение сигнала PPS-M с результатами измерения PM в выпускной трубе для всех видов топлива и при всех нагрузках

трубы (рис. 3), что неудивительно, поскольку содержание органического углерода в отработавших газах из выпускной трубы невелико, а PPS-M анализирует пробу при температуре выше точки росы по серной кислоте.

Состав PM. Считается, что состав PM, находящихся в дизельных ОГ, состоят в основном из ВС [4]. Это, однако, справедливо лишь для малосернистых дистиллятных топлив. При работе на морских топливах с умеренным или высоким содержанием серы PM содержат значительную долю сульфатов (SO_4) и связанной воды, что показано в настоящем исследовании (рис. 4). Именно SO_4 и связанная вода определяют высокие выбросы и состав PM при работе на топливе 2,5 % S, а именно, 79 и 45 % при нагрузках 75 и 25 % соответственно. При работе на топливах 0,5 % S, 0,1 % S и Bio30 доли SO_4 и связанной воды в PM были существенно ниже, а именно в диапазонах 13–35 % при нагрузке 75 % и 2–7 % — при нагрузке 25 %.

Измеренная концентрация зависит от степени разбавления DR, что является одним из ключевых

параметров при отборе проб на PM с использованием неполнопоточной системы разбавления. Фазовое разделение полутетучих органических веществ зависит от концентрации и давления насыщения, а также от других составляющих PM. При малых значениях DR органический углерод OC присутствует, в основном, в твердой фазе, но при увеличении DR происходит сдвиг OC в сторону газовой фазы с одновременным уменьшением концентрации полутетучих органических соединений. Кроме DR важным фактором является температура пробоотбора, так как охлаждение отработавших газов ведет к сорбции частицами полутетучих органических соединений вследствие снижения давления насыщения. Однако пробоотбор по ИСО 8178 является процессом в достаточной мере изотермическим, при этом ИСО 8178 величину DR не ограничивает [32, 34]. В настоящем исследовании величина DR = 8 в какой-то степени способствовала конденсации OC на фильтре. При работе на топливах 0,1 % S, 0,5 % S и Bio30 выбросы OC находились в диапазоне 10–25 мг/Нм³ при нагрузке 75 %, и 36–71 мг/Нм³ при нагрузке 25 %, соответственно при этом доля OC в PM составляла 56–77 %. Наибольшие выбросы имели место при работе на топливе 0,5 % S на любой нагрузке. Для топлива 2,5 % S в PM содержались лишь 12 % OC при нагрузке 75 %, и 39 % OC — при нагрузке 25 %, при этом выбросы OC составляли 18 и 53 мг/Нм³ соответственно.

В отличие от PM, поступающих в атмосферу ОГ других источников, PM в выбросах дизелей, работающих на судовых топливах, содержат лишь малую часть EC. Для топлива 2,5 % S максимум выбросов EC приходился на нагрузку 75 %, а не 25 %, несмотря на высокий уровень выбросов PM. При нагрузке 75 % наибольший выброс EC при работе на топливе 2,5 % S, составлял 4,6 мг/Нм³, т. е. всего 3 % от выбросов PM. Выбросы EC при работе на топливах 1 % S, 0,5 % S и Bio30 составляли 1,3–2,1 мг/Нм³ (5–10 % от PM). При нагрузке 25 % максимальные выбросы EC наблюдались для топлива 0,5 % S, причем его содержание в PM также достаточно велико (22,8 мг/Нм³ или 22 % от PM), тогда как для топлив 0,1 % S и 2,5 % S выбросы EC были значительно меньше (10,7–11,1 мг/Нм³ или 15 % от бросов PM для 0,1 % S и 8 % от PM для 2,5 % S). Минимальное значение выбросов EC было получено для топлива Bio30 (5,5 мг/Нм³ или 10 % от массы PM). Все сказанное выше о влиянии нагрузки и вида топлива на выброс ВС в полной мере относится также и к EC.

Присутствующие в отработавших газах частицы состоят из углерода и различных металлов и элементов в виде окислов, сульфатов и карбона-

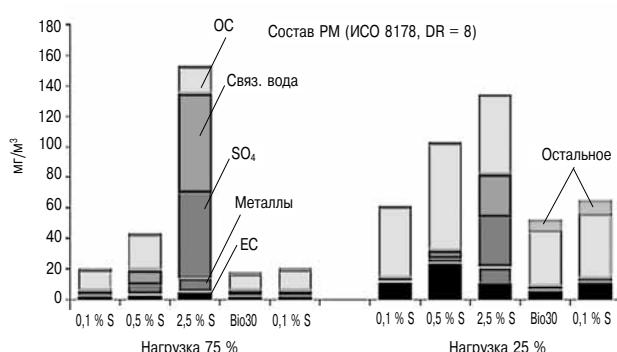


Рис. 4. Состав PM при горении различных топлив (топливо 0,1 % S использовалось в начале и в конце всего цикла измерений)

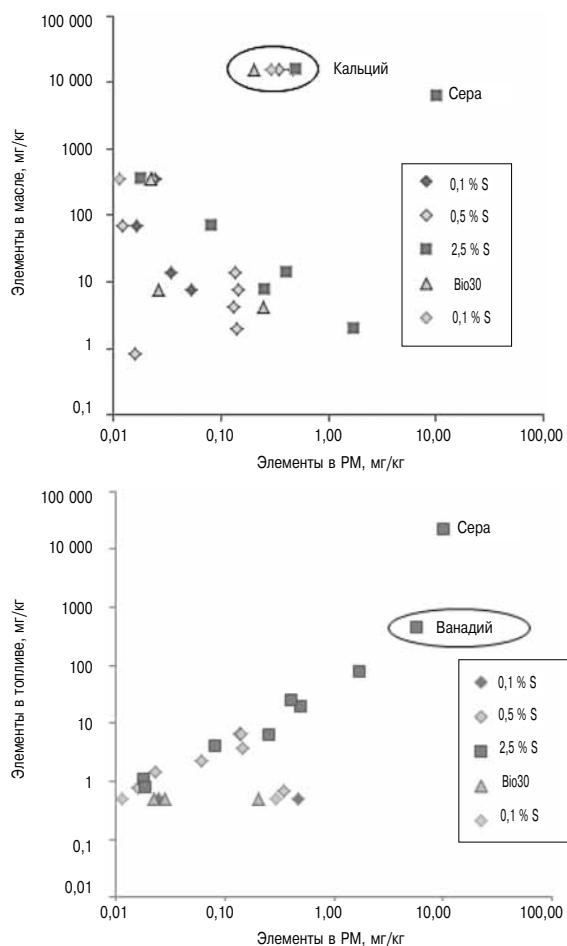


Рис. 5. Содержание металла в топливе, масле и РМ при нагрузке 75 %

тов, источниками которых являются масло и топливо. Содержание углерода в топливе 2,5 % S значительно выше, чем в других испытанных топливах (табл. 2). То же самое можно сказать и о содержании металлов в этом виде топлива.

На рис. 5 показана концентрация металлов в топливе, масле и РМ при нагрузке 75 % по результатам анализов. Пробы РМ и масла содержали в большом количестве кальций (Ca), но это преимущественно относится к топливу 2,5 % S. При работе на топливах 2,5 % S и 0,5 % S значительное количество ванадия (V) наблюдалось в пробах топлива и РМ, но не масла. Это подтверждает гипотезу о том, что наличие Ca может считаться маркером присутствия в РМ масла, а V — несгоревшего высокосернистого топлива. Для топлив 0,1 % S, 0,5 % S и Bio30 расходы масла 18–29 мг/Нм³ при нагрузке 75 % и 24–44 мг/Нм³ при нагрузке 25 % являются убедительным объяснением содержания Ca в указанном количестве в соответствующих пробах РМ.

Отсюда, в частности, следует, что расход масла составляет менее 0,1 % от расхода топлива при нагрузке 75 %, и менее 0,2 % от расхода топлива при нагрузке 25 %. Доля Ca в металлах, входящих

в состав РМ, составляла 30–70 % для всех видов топлива, кроме 2,5 % S, для которого она не превышала 10 %. Наличие ванадия в топливах 2,5 % S и 0,5 % S объясняет его присутствие в соответствующих пробах РМ. Сравнение расчетного расхода масла (18–44 мг/Нм³) с расходом ОС, входящего в состав РМ (13–71 мг/Нм³), показывает, что масло может служить одним из основных источников ОС, входящего в состав РМ.

Сравнение доли тяжелых РАН в составе РМ для различных топлив показало, что их наибольшее количество находится при работе на топливе 0,5 % S. Суммарная концентрация десяти наиболее тяжелых РАН, составляла: 67/151 мкг/кВт·ч для топлива 0,5 % S (нагрузка 75 %/25 %), 38/109 мкг/кВт·ч и 33/58 мкг/кВт·ч соответственно — для топлив 2,5 % S и 0,1 % S, и лишь 18/45 мкг/кВт·ч — для топлива Bio30. Результаты показывают, что при содержании серы всего 0,5 % топливо может содержать значительное количество первичных частиц в составе РМ в зависимости от состава сырой нефти и технологии ее очистки.

Выбросы ВС И ЕС. Выбросы ВС при нагрузке 75 % были больше, чем при 25 %, причем во всех рассматриваемых единицах измерения — масса/Нм³, масса/кВт·ч и масса/кг эквивалентного нефтепродукта (рис. 6). Кроме нагрузки двигателя, значительное влияние на выбросы ВС оказывает вид топлива. При нагрузке 75 % выбросы ВС находились в диапазоне от 1,4 до 5,8 мг/Нм³ (FSN), а при нагрузке 25 % — от 6,4 до 25,9 мг/Нм³ (FSN) в зависимости от вида топлива.

Наибольшее содержание в РМ углерода, и, следовательно, металлов наблюдалось при работе на топливе 2,5 % S. Известно, что окислы некоторых металлов являются катализаторами горения ВС [32, 33]. Этим можно объяснить низкие значения

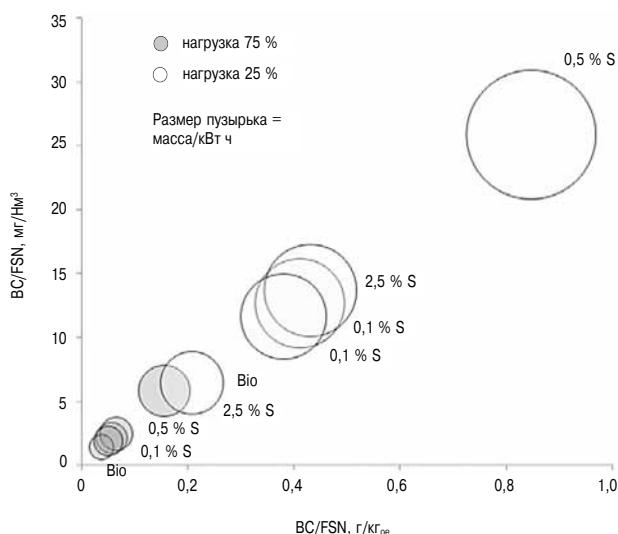


Рис. 6. Выбросы ВС, выраженные в различных единицах

выбросов ВС для топлива 2,5 % S при нагрузке 25 %. При нагрузке 75 % наибольшие выбросы ВС наблюдались при работе на топливе 2,5 % S. При нагрузке 75 % температура горения выше, чем при 25 %. В этом случае температура может оказаться преобладающим фактором в сравнении с влиянием окислов металлов на процесс, поэтому выбросы ВС будут зависеть главным образом от состава и количества органических компонентов топлива. Топливо 2,5 % S было самым тяжелым из тестируемых. Считается также, что в нем содержится наибольшее количество тяжелых органических веществ, таких как асфальтены, для которых неполное сгорание более характерно, чем для легких углеводородов.

Второе место по плотности занимает топливо 0,5 % S (см. табл. 2). При нагрузке 25 % наибольшие выбросы ВС дает топливо 0,5 % S, что может быть объяснено присутствием в топливе и масле тяжелых органических соединений, а также меньшей, по сравнению с 2,5 % S, зольностью топлива. Выбросы ВС при горении топлива 0,5 % S и нагрузке 75 % выровнялись. Это говорит о том, что полнота сгорания упомянутых органических соединений из-за увеличения температуры при нагрузке 75 % повышается.

При любой нагрузке выбросы ВС от топлив 0,1 % S и Bio30 были меньше, чем от топлив 2,5 % S и 0,5 % S. Дистиллятные топлива, как правило, состоят из более легких, по сравнению с обычными морскими топливами, соединений, дающих меньше дыма. Наименьшие выбросы ВС достигались при работе на кислородосодержащем топливе Bio30. Наличие кислорода в топливе обычно улучшает сгорание и снижает выбросы сажи [28, 29, 30].

Таким образом, можно заключить, что более высокая температура сгорания при нагрузке 75 % дает некоторые преимущества топливам, содержащим легкие углеводороды, тогда как при нагрузке 25 % преобладающим фактором, влияющим на снижение выбросов ВС, может оказаться каталитический эффект от присутствия в топливе металлических окислов.

На рис. 7 показаны результаты измерения количества ВС и ЕС, полученные с помощью различных методов измерения. Надежная корреляция между выбросами ВС и ЕС, строго говоря, отсутствует, однако оба показателя обычно рассматриваются одновременно.

Различные приборы и методы измерения выбросов ВС показали достаточно близкие результаты. Рейтинги топлив и нагрузок в отношении влияния на выбросы оказались примерно одинаковыми, несмотря на различие в принципах измерения и в деталях организации испытаний. Совпадение результатов измерений будет выглядеть

еще более убедительно, если учесть погрешности в степени разбавления и высокие потери в системах пробоподготовки. Разброс между результатами, полученными при использовании различных приборов, относительно невелик при значениях концентрации ВС менее 5 мг/Нм³, тогда как при более высоких значениях разброс составляет порядка 5–10 мг/Нм³.

Результаты измерений ВС двумя дымомерами показывают хорошую взаимную корреляцию, так же как измерения с помощью двух аэтометров (рис. 7). Столь же хорошо согласуются между собой результаты измерений РМ по ИСО 8178 и по составу проб газов из выпускной трубы. Все сказанное выше относительно рейтингов выбросов ЕС по нагрузке и составу топлива остается в силе применительно к выбросам ВС.

Результаты измерений с помощью МААР при нагрузке 25 % и DR<200 на рис. 7 не показаны. Эти результаты, а именно 8,3–9,8 мг/Нм³ для топлива 0,1 % S, 14,2 мг/Нм³ для топлива 0,5 % S, 11,1 мг/Нм³ для топлива 2,5 % S и 7,4 мг/Нм³, оказались ниже результатов, полученных при помощи других приборов и высоких концентрациях ВС (0,5 % S и 0,1 % S). Последнее может означать либо то, что МААР дает заниженные значения ВС, либо то, что другие приборы, напротив, дают завышенные значения этого показателя.

Диапазон измерений методом МААР невелик. По информации изготовителя прибора этот диапазон составляет 0–60 и 0–180 мкг/м³ на интервалах усреднения 30 и 10 минут соответственно. Однако, по сообщению Hyvarinen и др. [11], МААР дает заниженные значения ВС уже при концентрации выше 9 мкг/м³. При увеличении концентрации до 24 мкг/м³ занижение состави-

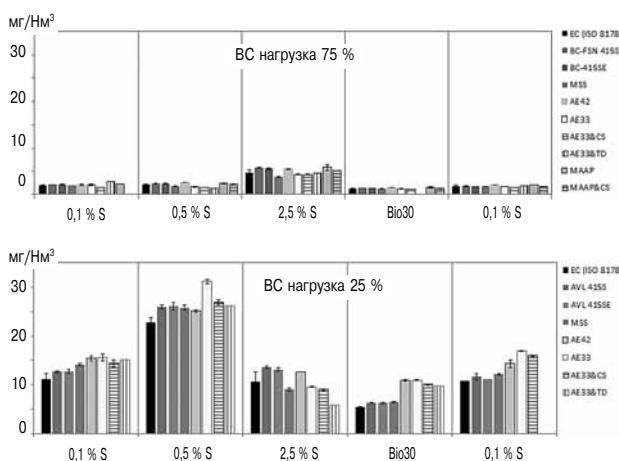


Рис. 7. Выбросы ВС, измеренные различными приборами без разбавления или при DR менее 200. Топливо 0,1 % S использовалось в начале и в конце цикла измерений

Таблица 4

Максимальные значения концентрации ВС, определенные с помощью аэталометров, MAAP и SP-AMS (приведено наибольшее из указанных трех значений)

	Топл. 0,1 % S	Топл. 0,5 % S	Топл. 2,5 % S	Топл. Bio30
Степень разбавления DR	90–155	700–900	150–1800	200–400
Макс. ВС ^a	125	14	183	13

^a Наблюдаемая максимальная концентрация ВС (мкг/Нм³) в разбавленных отработавших газах.

ло порядка 30 %. Как следует из табл. 4, максимальная концентрация ВС в большинстве случаев превышала и 9 и 24 мкг/м⁻³, особенно при нагрузке 25 %, когда выбросы ВС заметно возрастают. В настоящем исследовании, по сравнению с работой Hyvarinen и др. [11], расход пробы был ниже (6 л/мин), а интервал усреднения короче (1 мин). Это может способствовать увеличению диапазона измерений MAAP. Hyvarinen и др. [11] разработали полуэмпирический метод компенсации занижения значений ВС, полученных с помощью MAAP при высоких концентрациях ВС, однако в настоящем исследовании подобная коррекция не производилась.

На рис. 8 показаны сравнительные результаты определения ВС, полученные с помощью аэталометров и MAAP при степени разбавления свыше 600. Значения концентрации ВС при столь высокой степени разбавления были достаточно низки и при применении MAAP. При максимальных значениях DR (1600–1800) степень разбавления не может быть определена с достаточной достоверностью, поскольку концентрация CO₂ в разбавленных отработавших газах и в разбавляющем воздухе оказывается

почти одинаковой. Поэтому результаты при DR>600 не могут считаться достоверными, по крайней мере, без дальнейшего подтверждения. Однако возможно сравнение показаний разных приборов в одной и той же степени разбавления. Интересно, что при нормальных степенях разбавления значения ВС, определенные MAAP и аэталометрами, находятся в одном и том же диапазоне. Это позволяет усомниться в том, что при максимальных значениях ВС для данного двигателя MAAP занижает значения ВС.

Измеренные значения ВС (с поправкой на потери) для методов AE33 и MAAP с включенным CS были ниже, чем без CS, за исключением одной аномальной точки. Как отмечалось выше, различия в составе PM, зависящие от вида топлива, могут влиять на значения ВС, полученные при использовании разных приборов. Как следует из рис. 8, каталитический десорбер может способствовать уменьшению расхождения в показаниях разных приборов.

При степени разбавления пробы (DR) более 600 разброс измеренных значений ВС увеличивается при значениях концентрации ВС, превышающей 5 мг/Нм³.

Результаты измерений ВС с помощью SP-AMS и приборов, измеряющих количество и размеры частиц, находятся в процессе анализа. Частицы размером менее 50 нм прибором SP-AMS не улавливаются. Частицы, «состарившиеся» в камере РАМ, увеличивались до размера, обеспечивающего их обнаружение прибором SP-AMS. Однако делать окончательные выводы на основании данных результатов пока было бы преждевременно.

Заключение

В ходе работы выбросы ВС судового двигателя мощностью 1,6 МВт при нагрузках 75 и 25 % измерялись различными методами, в том числе оптическими, рефракционными и термооптическими. Из методов, предложенных в качестве возможных для сертификации в ИМО, были использованы PAS, MAAP и FSN. Кроме того, с помощью самых современных методов измерялись выбросы ЕС и PM. В испытаниях участвовали минеральные топлива с содержанием серы 0,1, 0,5 и 2,5 %, а также смесь биотоплив.

Выбросы PM (по массе) существенно зависят от содержания серы в топливе. Наибольшие выбросы PM наблюдались при работе на топливе 2,5 % S при нагрузках 75 и 25 %. В составе PM содержались в большом количестве сульфаты, связанная вода, органический углерод и зола, в то время как доля ЕС для всех видов топлива была невелика. Концентрация поликлинических

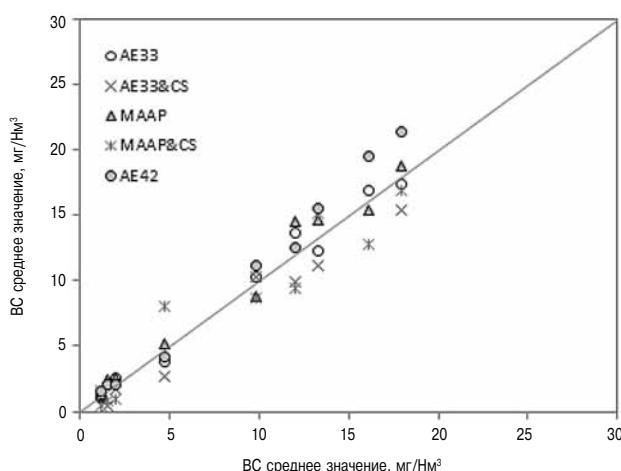


Рис. 8. Сравнительные показания приборов при одинаковой степени разбавления пробы (DR 600–1800, «состарившиеся» твердые частицы)

углеводородов в РМ при работе на топливах 0,5 % S и 2,5 % S была ожидаемо выше, чем на топливах 0,1 % S и Bio30.

Выбросы ВС зависят от нагрузки двигателя и от свойств топлива, но не обязательно только от содержания в топливе серы. Выбросы ВС при нагрузке 25 % оказались заметно выше, чем при 75 %. При работе на топливе 2,5 % S максимум выбросов ВС наблюдался при нагрузке 75 %, тогда как при 25 % нагрузки выбросы были относительно невелики. Окислы некоторых металлов, присутствующие в тяжелом топливе, являются катализаторами горения ВС. Поэтому при работе на топливе 0,5 % S наибольший выброс ВС наблюдался при нагрузке 25 %. Это говорит о том, что даже при содержании серы всего 0,5 % топливо может содержать значительное количество первичных частиц ВС в зависимости от характеристик нефти и технологии получения нефтепродуктов. При нагрузке 75 % выбросы ВС при работе на топливе 0,5 % S были почти такими же, как и при работе на топливах 0,1 % S и Bio30. Это свидетельствует о том, что при повышенной температуре обеспечивается более полное сгорание тяжелых органических соединений под влиянием окислов металлов. Выбросы ВС при работе на топливах 0,1 % S и Bio30 были значительно ниже, чем при работе на тяжелых топливах, поскольку дистилляты, как правило, состоят из более легких, по сравнению с обычными морскими топливами, соединений. Самые низкие выбросы ВС наблюдались при работе на топливе Bio30, вероятно, из-за высокого содержания в нем кислорода. Выявленные зависимости выбросов ВС от нагрузки и вида топлива характерны для опытного двигателя, оборудованного механической системой впрыска, тогда как современные двигатели чаще всего имеют систему common rail, которая по своей природе менее чувствительна к свойствам топлива.

Можно отметить достаточно хорошее соответствие между значениями ВС, полученными с помощью дымометров (AVL 415S, AVL 415SE), AVL MSS (PAS), аэталометров (AE42, AE33) и прибора MAAP 5012. Столь же хорошо совпадают результаты измерений ЕС и ВС по методике ИСО 8178 РМ и по пробам газов из выпускной трубы. В этом случае влияние вида топлива и нагрузки двигателя на выбросы ВС, полученные по данным различных приборов, выглядят одинаково, несмотря на различие принципов измерения. Одним из наиболее чувствительных моментов с точки зрения достоверности измерений оказались параметры и конфигурация измерительного оборудования. MAAP и аэталометры предназначены для проведения измерений в атмосферном

воздухе, следовательно, при больших значениях ВС степень разбавления должна быть достаточно высокой. Диапазон измерений прибором MAAP достаточно узок, поэтому для некоторых сочетаний видов топлива и нагрузки метод MAAP приводит к занижению концентрации ВС при степени разбавления пробы менее 200. В расчетах ВС по результатам измерений степень разбавления является множителем, следовательно погрешность DR непосредственным образом оказывается на точности результатов. Для настройки, определения и верификации высоких значений степени разбавления использовались достаточно сложные приборы и методики. При DR менее 200 погрешность оставалась в разумных пределах, но при DR более 600 заметно возрастила. Тип разбавителя (с пористой трубкой или эжектором), судя по всему, не оказал влияния на результаты. При работе с высокосернистыми топливами возникает опасность засорения разбавителя без подогрева, а также вероятность коррозии. Многих проблем, касающихся измерения ВС в судовых дизелях, можно было бы избежать, если бы удалось создать приборы, способные работать при малых степенях разбавления или совсем без разбавления. Предварительные результаты показали, что расхождение между значениями ВС, измеренных различными методами, можно было бы уменьшить за счет использования CS и TC, однако любая предварительная обработка усложняет аппаратное обеспечение испытаний.

Среднеквадратичное отклонение измеренных значений ВС для каждого из приборов обычно не превышает 0,5 мг/Нм³ при нагрузке 75 %, и менее 1 мг/Нм³ при нагрузке 25 %.

Прибор PPS-M нормально работал при использовании всех видов топлива, включая 0,5 % S и 2,5 % S, а результаты хорошо совпадали со значениями РМ, полученными методом отбора проб из выпускной трубы. При разбавлении пробы засорения каналов не наблюдалось. Прибор PPS-M изначально не предназначался для измерения ВС, но может быть использован для этой цели при условии предварительной калибровки применительно к каждому виду топлива.

Проведенное исследование позволило установить зависимости выбросов ВС от вида топлива и нагрузки, характерные для судового двигателя, а также влияние метода измерения выбросов ВС на результат. Например, снижение содержания серы в топливе приводило к заметному снижению выбросов РМ, но не обязательно выбросов ВС. Рейтинг выбросов ВС, измеренных разными приборами, был примерно одинаков, несмотря на различие принципов измерения.

Выбросы газообразных веществ, РМ и ВС, измеренных методом FSN

	Нагр. 75% 0,1%S 31,8	0,5% S 4,9	2,5% S 10,9	Bio30 15,9	0,1%S 21,9
NO _x , г/кВт·ч	10,8	11,1	10,9	11,3	11,2
HC, г/кВт·ч	0,52	0,31	0,38	0,46	0,48
CO, г/кВт·ч	0,33	0,46	0,66	0,30	0,31
CO ₂ , г/кВт·ч	643	650	686	633	641
PM по ИСО 8178 (DR = 8), г/кВт·ч	0,11	0,24	0,85	0,10	0,11
PM в трубе по EN 13284, г/кВт·ч	0,05	0,09	0,56	0,04	0,05
BC (FSN), г/кВт·ч	0,012	0,013	0,032	0,008	0,010
Расход топлива, кг/кВт·ч	0,201	0,203	0,216	0,207	0,200
NO _x , г/кГ _{ое} топл.	53,1	54,2	52,3	56,0	55,0
HC, г/кГ _{ое} топл.	2,6	1,5	1,8	2,3	2,4
CO, г/кГ _{ое} топл.	1,6	2,3	3,2	1,5	1,5
CO ₂ , кг/кГ _{ое} топл.	3,15	3,18	3,30	3,14	3,15
PM по ИСО 8178 (DR=8), г/кГ _{ое} топл.	0,54	1,17	4,10	0,48	0,56
PM в трубе по EN 13284, г/кГ _{ое} топл.	0,26	0,43	2,71	0,19	0,26
BC (FSN) г/кГ _{ое} топл.	0,056	0,065	0,155	0,037	0,050
NO _x , г/Нм ³ (влажн.)	2,0	2,0	1,9	2,1	2,0
HC, г/Нм ³ (влажн.)	0,10	0,06	0,07	0,08	0,09
CO, г/Нм ³ (влажн.)	0,06	0,08	0,12	0,06	0,06
CO ₂ , г/Нм ³ (влажн.)	118	118	123	118	117
PM по ИСО 8178 (DR = 8), мг/Нм ³ (влажн.)	20	44	153	18	21
PM в трубе по EN 13284, мг/Нм ³ (влажн.)	9,7	16,0	101	7,0	9,5
BC (FSN), мг/Нм ³ (влажн.)	2,1	2,4	5,8	1,4	1,5
Расход топлива, мг/Нм ³ (влажн.)	36,9	37,0	38,8	38,5	36,6

	Нагр. 25% 0,1% S 2,9	0,5% S 7,9	25% S 11,9	Bio30 16,9	0,1% S 22,9
NO _x , г/кВт·ч	9,2	6,5	8,9	9,5	9,6
HC, г/кВт·ч	1,37	0,81	0,87	1,04	1,22
CO, г/кВт·ч	1,01	1,49	1,89	0,93	1,02
CO ₂ , г/кВт·ч	750	766	798	730	739
PM по ИСО 8178 (DR = 8), г/кВт·ч	0,47	0,81	1,03	0,39	0,50
PM в трубе по EN 13284, г/кВт·ч	0,20	0,44	1,04	0,11	0,19
BC (FSN), г/кВт·ч	0,098	0,204	0,104	0,048	0,089
Расход топлива, кг/кВт·ч	0,234	0,240	0,252	0,239	0,231
NO _x , г/кГ _{ое} топл.	38,7	35,3	36,7	40,8	41,0
HC, г/кГ _{ое} топл.	5,7	3,4	3,6	4,5	5,2
CO, г/кГ _{ое} топл.	4,2	6,2	7,6	4,0	4,4
CO ₂ , кг/кГ _{ое} топл.	3,15	3,18	3,30	3,14	3,15
PM по ИСО 8178 (DR=8), г/кГ _{ое} топл.	1,99	3,35	4,24	1,70	2,13
PM в трубе по EN 13284, г/кГ _{ое} топл.	0,84	1,84	4,30	0,49	0,83
BC (FSN) г/кГ _{ое} топл.	0,411	0,847	0,430	0,208	0,380
NO _x , г/Нм ³ (влажн.)	1,2	1,1	1,2	1,5	1,3
HC, г/Нм ³ (влажн.)	0,18	0,10	0,11	0,14	0,16
CO, г/Нм ³ (влажн.)	0,13	0,19	0,25	0,12	0,13
CO ₂ , г/Нм ³ (влажн.)	98	97	104	97	97
PM по ИСО 8178 (DR = 8), мг/Нм ³ (влажн.)	62	103	134	52	65
PM в трубе по EN 13284, мг/Нм ³ (влажн.)	26,0	56,5	136	15,0	25,5
BC (FSN), мг/Нм ³ (влажн.)	12,7	25,9	13,6	6,4	11,6
Расход топлива, мг/Нм ³ (влажн.)	30,5	30,5	32,9	31,8	30,2

Литература

1. Suominen A. «Emission control and fuels for marine sector» Future fuels for engine power plants seminar, Helsinki, 22 November 2011.
2. AMAP «The Impact of Black Carbon on Arctic Climate» By: P.K. Quinn et al. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 2011, pp. 72.
3. Winther M. et al. «Emission inventories for ships in the arctic based on satellite sampled AIS data» Atmospheric Environment 91, 2014, 1–14.
4. Bond T.C. et al. «Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment» J. Geophysical Research: Atmospheres, 118, 2013, pp. 5380–5552.
5. Lim S. et al. «Absorption and scattering properties of organic carbon versus sulfate dominant aerosols at Gosan climate observatory in Northeast Asia» Atmos. Chem. Phys., 14, 2014, pp. 7781–7793.
6. Collaud Coen et al. «Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms» Atmos. Meas. Tech., 3, 2010, pp. 457–474.
7. Yang M. et al. «Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China - interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE» J. Atmos. Chem. Phys., 9, 2009, pp. 2035–2050.
8. Andreae M.O., Gelencser A. «Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols» Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 2006, 3131–3148.
9. Kanaya et al. «Mass concentrations of black carbon measured by four instruments in the middle of Central East China in June 2006» Atmos. Chem. Phys., 8, 2008, pp. 7637–7649.
10. Lack A. et al. «Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a

review of techniques, their limitations and uncertainties» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(1), 2014, pp. 99–122.

11. *Hyvarinen A.-P. et al.* «Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high black carbon mass concentration levels» *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 2013, pp. 81–90.

12. *Petzold A. et al.* «Recommendations for reporting "black carbon" measurements» *Atmos. Meas. Tech.*, 13, 2013, pp. 8365–8379.

13. *Drinovec L. et al.* «The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation» *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2015, pp. 1965–1979.

14. *Amanatidis S. et al.* «Evaluation of an oxidation catalyst ("catalytic stripper") in eliminating volatile material from combustion aerosol» *J. Aerosol Science*, 57, 2013, pp. 144–155.

15. *Ronkko T., Arffman A., Karjalainen P., Lahde T., Heikkila J., Pirjola L., Rothe D., Keskinen J.* «Diesel Exhaust Nanoparticle Volatility Studies by a New Thermoenunder with Low Solid Nanoparticle Losses» Abstracts in the 15th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, 26–29 June, 2011, Zurich, Switzerland.

16. *Kang E., Toohey D.W., Brune W.H.* «Dependence of BOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: experimental МПА chamber studies» *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4), 2011, pp. 1837–1852, doi:10.5194/acp- 11-1837-2011.

17. *Ortega A.M. et al.* «Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass burning smoke in a flow reactor during FLAME-3» *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(5), 2013, pp. 13799–13851, doi:10.5194/acpd-13-13799-2013.

18. *Arnott et al.* «Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer» *Aerosol Science and Technology*, 39, 2015, pp. 17–29.

19. *Cavalli F. et al.* «Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol» *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 2010, pp. 79–89.

20. *Panteliadis et al.* «ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction — instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters» *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2015, pp. 779–792.

21. *Jung J. et al.* «The effects of accumulated refractory particles and the peak inert mode temperature on semi-continuous organic carbon and elemental carbon measurements during the CARE Beijing 2006 campaign» *Atmospheric Environment* 45, 2011, pp. 7192–7200.

22. *Petzold A., Kramer H., Scolinner M.* «Continous Measurement of Atmospheric Black Carbon Using a Multi-Angle Absorption Photometer» *Environ. Sci. & Pollout. Res.*, 4, 2002, pp. 78–82.

23. *Hansen A.D.A., Rosen H., Novakov T.* «The aethalometer—an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles» *Sci. Total Environ.*, 36, 1984, pp. 191.

24. *Onasch T.B., Trimborn A., Fortner E.C., Jayne J.T., Kok G.L., Williams L.R., Davidovits P., Worsnop D.R.* «Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: Development, Validation, and Initial Application» *Aerosol Science and Technology*, 46, 2012, pp. 804–817.

25. *Rostedt A. et al.* «Characterization and response model of the PPS-M aerosol sensor» *Aerosol Science & Technology*, 48 (10), 2014, pp. 1022–1030.

26. *Bauer J. et al.* «Characterization of the Sunset Semi-Continuous Carbon Aerosol Analyzer» *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59:7, 2009, pp. 826–833.

27. *Karanasiou A.* «On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols» *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 2011, pp. 2409–2419.

28. *Murtonen T., Aakko-Saksa P., Kuronen M., Mikkonen S., Lehtoranta K.* «Emissions with Heavy-duty Diesel Engines and Vehicles using FAME, HVO and GTL Fuels with and without DOC+POC» Aftertreatment. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2, 2010, pp. 147–166.

29. *Aakko-Saksa P., Brink A., Happonen M., Heikkila J., Hulkkinen T., Imperato M., Kaario O., Koponen P., Larmi M., Lehto K., Murtonen T., Sarjovaara T., Tilli A., Vaisanen E.* «Future combustion Technology for Synthetic and Renewable fuels in Compression ignition Engines (REFUEL)» Final Report Aalto University publication series, Science + Technology 21/2012.

30. *Mcgill R., Storey J., Wagner R., Irick D., Aakko P., Westerholm M., Nylund N.-O., Lappi M.* «Emission Performance of Selected Biodiesel Fuels» *SAE Technical Paper* 2003-01-1866, 2003.

31. *Nylund N.-O., Aakko P., Mikkonen S., Niemi A.* 'Effects of Physical and Chemical Properties of Diesel Fuels on NOx Emissions of Heavy- Duty Diesel Engines" *SAE Technical Paper* 972997, 1997

32. *Ristimaki J., Hellen G., Lappi M.* 2010. «Chemical and physical characterization of particulate matter from a marine medium speed diesel engine» 2010 CIMAC Congress, 14. - 17.6.2010. Bergen, Norway.

33. *Sippula O. et al.* «Particle Emissions from a Marine Engine: Chemical Composition and Aromatic Emission Profiles under Various Operating Conditions» *Environ. Sci. Technol.*, 48 (19), 2014, pp 11721–11729.

34. *Lipsky E.M., Robinson, A.L.* «Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke» *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (1), 2006, pp. 155–162.

Условные обозначения и сокращения

E	Аэталометр (Aethalometer)	LII	Лазерно-индуцированная инканDESCенция (Laser Induced Incandescence)
BC	Черный углерод (Black carbon)	lpm	Литров в минуту (Liters per minute)
CI	Самовоспламенение от сжатия (в дизеле) — Compression Ignition (Diesel)	MAAP	Многоугловая абсорбционная фотометрия (Multiangle Absorption Photometry)
CO ₂	Двуокись углерода (Carbon dioxide)	MSS	Датчик микрочастиц сажи (Micro Soot Sensor)
CO	Окись углерода (Carbon monoxide)	NDIR	Недисперсионный инфракрасный (Nondispersive Infrared)
CPC	Конденсационный счетчик частиц (Condensation Particle Counter)	Нм ³	Расход, приведенный к нормальным условиям (температура 273.15 К и давление 101325 Па)
CS	Катализитический десорбер (Catalytic stripper)	NOx	Оксиды азота - Nitrogen oxides (NO and NO ₂)
D _p	Диаметр частицы (Particle diameter)	OC	Органический углерод (Organic carbon)
DR	Степень разбавления (Dilution ratio)	o.d.	Наружный диаметр (Outer diameter)
eBC	Эквивалентный черный углеводород (Equivalent black carbon)	PAH	Полиароматические углеводороды (Polyaromatic hydrocarbons)
EC	Элементарный углерод (Elemental carbon)	PAM	Камера массы потенциальных аэрозолей (Potential Aerosol Mass chamber)
ELPI	Электрический импактор низкого давления (Electric Low Pressure Impactor)	PAS	Фотоакустическая спектроскопия (Photoacoustic Spectroscopy)
FID	Пламенно-ионизационный детектор (Flame ionization detector)	PM	Твердые частицы (Particulate matter)
FSN	Дымовое число фильтра (Filter Smoke Number)	PN	Число частиц (Particle number)
FTIR	Фурье-ИК спектрометр (Fourier transformation infrared)	PPS-M	Датчик частиц Pegasor (Pegasor Particle Sensor)
H/C	Отношение содержаний водорода и углерода (Hydrogen to carbon ratio)	PTD	Разбавитель с пористой трубкой (Porous tube diluter)
HC	Углеводороды (Hydrocarbons)	rBC	Отражающий черный углерод (Refractory black carbon)
HCLD	Хемилюминесценция с подогревом (Heated Chemiluminescence)	RH	Относительная влажность (Relative humidity)
HFID	Пламенно-ионизационный детектор с подогревом (Heated Flame Ionisation Detector)	SMPS	Сканирующий классификатор мобильных частиц (Scanning Mobility Particle Sizer)
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry	SOA	Вторичные органические аэрозоли (Secondary organic aerosols)
IMO	Международная Морская Организация (International Maritime Organisation)	SS	Неполнопоточная система пробоотбора частиц для анализа PM по ИСО 8178 (AVL SmartSampler)
IR	Инфракрасный (Infrared)	TD	Термосепаратор (Thermodenuder)
kg _{ое}	Эквивалентная масса нефтепродукта (kg _{ое}), энергия которой приблизительно равна энергии, содержащейся в одном килограмме нефтепродукта с низшей теплотворной способностью 41868 кДж/кг	UV	Ультрафиолет (Ultraviolet)
LAC	Светопоглощающий углерод (Light absorbing carbon)		