

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ДИЗЕЛЕЙ (материалы конгресса CIMAC-2016)

Настоящий обзор посвящен развитию методов измерения выбросов частиц и газообразных компонентов отработавших газов дизелей и газовых двигателей в составе мотор-генераторов и пропульсивных комплексов судов. Выбросы двигателя зависят от его назначения, размерности и мощности, а также от вида и состава применяемого топлива. Это означает, что существует необходимость в измерениях множества различных компонентов отработавших газов, как твердых, так и газообразных.

Измерения выбросов твердых частиц двигателей, работающих на топливах различного вида и качества, выполняются с использованием новейших анализаторов (например, Dekati ELPI+ и датчика сажевых частиц фирмы AVL). При проведении исследований использовались как новые, так и традиционные методы измерения содержания частиц (ИСО 8178 и 9096). Одним из любопытных

результатов исследования стал тот факт, что количество черного углерода (BC) в частицах при работе дизеля на жидких топливах со сверхнизким содержанием серы (LFO) и на тяжелом высокосернистом топливе (HFO) оказалось примерно одинаковым. Однако при работе на газовом топливе выбросы BC снижаются более чем на 90%.

Приведено описание высокотехнологичных газоанализаторов, позволяющих существенно увеличить точность и ускорить процесс измерения в сравнении с традиционными приборами, позволяющими выполнять измерения мгновенных значений NO_x и ΣHC . Эти данные могут быть использованы для оптимизации рабочего процесса двигателя по вредным выбросам.

Перевод выполнен к.т.н. Г. Мельником

ИЗМЕРЕНИЯ ВЫБРОСОВ ЧАСТИЦ И ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ — МЕТОДЫ И ЗАДАЧИ НА БУДУЩЕЕ

*Juha Heikkila, Sven Ingo,
Wartsila Corporation Research & Development*

Введение

«Измерить — значит узнать» — гласит старая поговорка, автором которой считают лорда Кельвина. Эта истина в полной мере относится к измерениям вредных выбросов — накопление знаний требует проведения измерений, потребность в которых непрерывно растет. Одновременно увеличивается как количество измеряемых величин, так и диапазон измерений. При этом необходимо учитывать ряд факторов, в числе которых — ужесточение экологических нормативов, растущее разнообразие видов топлива, наличие систем очистки газов, требования заказчиков и т. п.

Среднеоборотные судовые двигатели находят множество применений в самых различных областях. Они, в частности, используются в качестве пропульсивных двигателей, в составе электрогенераторов и могут работать на самых разных топливах, как жидких, так и газообразных. Все двигатели должны соответствовать определенным экологическим требованиям. В то же время уровень выбросов конкретного двигателя может зависеть, например, от его назначения, вида и состава применяемого топлива. Так, два по

существу одинаковых двигателя, установленных на одном объекте, могут быть использованы по разным назначениям, один — в качестве главного судового, другой — в составе дизель-генератора. Они могут работать на одном и том же топливе, при этом различаться по уровню вредных выбросов. Уже сегодня требования к выбросам от одного и того же судна могут отличаться в зависимости от его местонахождения. Существуют зоны контролируемых выбросов (ЕСА) по окислам серы (SO_x), при нахождении в которых двигатели либо должны работать только на малосернистом топливе, либо отработавшие газы должны проходить очистку в скруббере. Вполне вероятно, что в дальнейшем количество зон ЕСА будет возрастать, при этом число нормируемых компонентов выбросов также будет увеличиваться. По мнению некоторых специалистов, например, Lindstad и др. [1] следует вводить более детальные уровни нормативов в зависимости от местных условий и реальных условий работы судна. В портах и прибрежных зонах будут вводиться (и уже вводятся) более жесткие ограничения, в то время как при плавании в открытом море целесообразно использовать высокосернистые топлива. Это хотя и вызовет некоторый рост выбросов SO_x и NO_x , но в то же время будет в определенной мере парировать эффект глобального потепления. Отсюда следует, что необходимо освоить методы измерения множества

различных компонентов выбросов, как твердых, так и газообразных, причем в широком диапазоне.

Практика такова, что различные нормативные документы предусматривают применение различных методов измерений и разного измерительного оборудования. Для повышения эффективности измерений при создании новых двигателей производитель просто обязан использовать несколько методов параллельных измерений. Анализ результатов одновременных измерений выбросов различными методами позволяют взглянуть на экологические показатели двигателя с разных точек зрения. Полученная при этом ценная информация может быть использована в дальнейших НИОКР: чем больше данных получено, тем менее вероятна необходимость повторных испытаний для восполнения недостающих данных.

Результаты исследования выбросов твердых частиц в двухтопливном двигателе (Wartsila W6L34DF) выполнены с использованием инновационных анализаторов частиц. В ходе испытаний использовались: топливо со сверхнизким содержанием серы (LFO), тяжелое высокосернистое топливо (HFO с массовым содержанием серы порядка 1 %) и природный газ (LNG). В сравнении с традиционными методами измерения новые анализаторы выдают результаты измерений в режиме реального времени, что дает возможность получать больше информации, касающейся, например, временных зависимостей, распределения частиц, а также физико-химических свойств среды.

Быстродействующие датчики HC (общих углеводородов) и NO (оксида азота) с быстродействием порядка нескольких миллисекунд расширяют возможности для исследований рабочего процесса среднеоборотного газового двигателя. В частности, они обеспечивают возможность пробоотбора непосредственно до и после точки достижения пиковых значений давления и температуры в цилиндре.

Проведение испытаний

Измерение выбросов твердых частиц

Широко используемый метод определения массовой концентрации частиц (PM) в отработавших газах (ОГ) судового двигателя по ИСО-8178/1 дает результаты, которые сильно зависят от содержания серы и зольности топлива. Так, для HFO выбросы PM могут в 4–10 раз превышать аналогичный показатель для LFO. То же самое можно сказать о показателе FSN (дымовое число фильтра). Обычно FSN рассматривается как показатель «дымности» двигателя. Спрашивается, что характеризует дымовое число фильтра, если оно не зависит от качества топлива?

График зависимости FSN от параллельно измеряемой концентрации BC (черного углерода

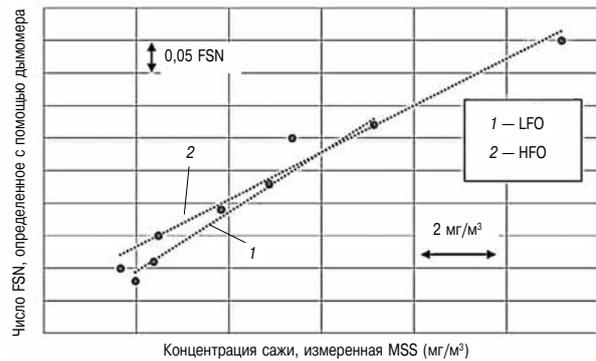


Рис. 1. Зависимость дымового числа фильтра от концентрации сажи в LFO и HFO, измеренной с помощью MSS

или сажи) показывает четкую корреляцию между ними. Это означает, что дымовое число фильтра зависит главным образом от концентрации сажи в составе PM, и значительно в меньшей степени — от концентрации остальных компонентов ОГ в составе частиц (рис. 1).

Концентрация сажи измерена с помощью многоспектрального сканирующего устройства (MSS). При использовании различных топлив наблюдается небольшое расхождение в корреляционных зависимостях, по-видимому обусловленное наличием других компонентов ОГ (соединения серы, зола, тяжелые несгоревшие углеводороды). Подробнее об этом смотри в работах [2, 3].

В отличие от измерения газообразных компонентов ОГ, показатель выброса частиц зависит от метода измерений. При этом показатели выброса частиц, определенные различными методами, часто несопоставимы. Одни методы измеряют только содержание твердых нелетучих фракций (сажа и зола); другие — содержание летучих аэрозолей, таких как несгоревшие углеводороды и соединения серы.

Помимо нормативов, ограничивающих массовое содержание частиц, существуют также нормативные документы, лимитирующие количество частиц в ОГ автомобильных двигателей. Аналогичные нормативы (по числу частиц) предложены для судов внутреннего плавания стран ЕС. Показатель числа частиц, в отличие от показателя массового содержания, не является консервативным, поэтому пользоваться им следует с большой осторожностью.

Метод определения выброса частиц по ИСО-8178, требует разбавления пробы газов перед фильтрацией. Как показано в ряде работ ([2, 4 и [5]), на результат измерения влияют условия пробоотбора (степень разбавления, температура или материал фильтра). Поэтому условия пробоотбора для достижения надежных

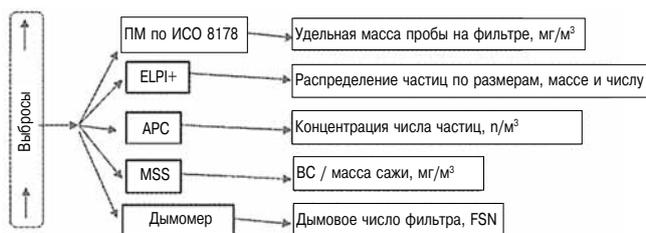


Рис. 2. Схема исследования выброса частиц

и воспроизводимых результатов при измерении выброса частиц должны быть стабильными.

На рис. 2 представлены различные методы измерения содержания частиц, описанные в настоящем докладе. С целью более глубокой оценки ведется одновременное измерение выбросов частиц несколькими приборами. Это позволяет лучше понять происходящие процессы и повысить достоверность результатов испытаний. Дальнейшее углубление анализа возможно, если дополнить исследование методами, основанными на фильтрации частиц по ISO-8178 с использованием импактора ELPI+ (устройство для фракционного осаждения частиц).

Измерение газообразных выбросов

Содержание газообразных выбросов в ОГ определять проще, чем содержание частиц, так как в последнем случае возможно использование химических методов. Для тех или иных составов могут, разумеется, использоваться разные методы и анализаторы. При этом возможное несовпадение полученных результатов объясняется эффектами взаимовлияния и погрешностями самого метода, а не тем, что другой состав требует другого метода измерений.

Впрочем, существует одно исключение, а именно, измерение общих углеводородов (ΣHC) с помощью FID (пламенно-ионизационного детектора). Анализатор FID измеряет ток, возникающий под воздействием атомов углерода, ионизированных в пламени горящего водорода. Результат такого измерения до некоторой степени подвержен влиянию всех разновидностей углеводородов и некоторых окислителей, из-за чего удается определить только общую концентрацию ΣHC , но не их состав.

При работе двигателя на жидком топливе и на газе состав ΣHC совершенно различен. При работе на жидком топливе ΣHC состоит, главным образом, из тяжелых углеводородов, тогда как при использовании газа в качестве топлива ΣHC состоит преимущественно из более легких компонентов несгоревшего топлива (например, метана и этана).

Приборы, используемые в экспериментах

Распределение частиц по размерам определялось с помощью прибора Dekati ELPI+.

Последний представляет собой электрический импактор низкого давления, способный измерять частицы размером от 6 нм до 10 μm ([6, 7]). Попадающие в импактор частицы предварительно заряжены с помощью коронного разряда. В импакторе частицы сортируются по размерам, при этом каждая частица отправляется в один из 14 сборников — в зависимости от ее диаметра. Частицы, собранные в импакторе, индуцируют измеряемый электрический ток. При известных заряжающих свойствах частиц на основании распределения измеренных токов можно вычислить распределение частиц по размерам.

Счетчик аэрозольных частиц AVL (APC, [8]) является анализатором, допущенным для официальных измерений показателей выброса частиц согласно директиве UN/ECE-R49 [9]. Прибор включает в себя систему подготовки проб и оптический счетчик частиц. При этом регистрируются только частицы, размер которых превышает 23 нм.

Датчик микрочастиц сажи AVL (MSS, [10]), т. е. анализатор черного углерода, основан на фотоакустическом принципе. В MSS используется световой поток с длиной волны 808 нм, характерной для поглощения света черным углеродом (BC). Световой поток модулируется таким образом, что частицы BC отдают тепло окружающему воздуху, порождая тем самым волны давления. Эти волны давления измеряются акустическим способом. Датчик MSS настроен на черный углерод. Влияние остальных компонентов смеси на показания датчика MSS незначительно.

Метод измерения выбросов частиц (PM) по ИСО-8178 основан на взвешивании массы частиц, собранных на фильтре. Перед фильтром проба разбавляется, следовательно, условия разбавления могут в какой-то степени влиять на результаты. Предельно допустимые величины выбросов, например, нормы ЕС по выбросам двигателей автомобилей и внедорожной техники, предполагают использование методов, регламентированных стандартом ИСО-8178.

Одним из наиболее известных и широко распространенных показателей дымления двигателей автомобилей и внедорожной техники является дымовое число фильтра (FSN). Самым распространенным прибором для измерений по данному методу является дымомер AVL [11]*. Этот прибор измеряет световой поток, отраженный от фильтровальной бумаги с осажденными на нее частицами. В протокол испытаний заносится число FSN, определяемое по 10-балльной шкале, где 0 означает белый фильтр (т. е. частицы углерода отсутствуют, и весь свет от бумаги

* Метод измерения дымности и показатель FSN разработаны фирмой BOSCH в 1953 году.

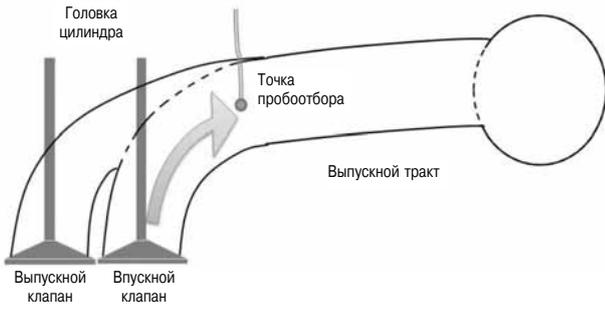


Рис. 3. Точка пробоотбора в выпускном тракте двигателя для анализаторов Cambustion NO_x и ΣHC

отражается), а 10 — абсолютно черный фильтр (отражение света полностью отсутствует).

Прибор Cambustion CLD500 представляет собой датчик NO (оксида азота), время реакции которого измеряется миллисекундами [12]. Для измерения концентрации NO_x (суммы окислов азота) необходим преобразователь NO_x. Такой прибор в этом докладе не рассматривается, поскольку время его реакции значительно больше. Быстродействующий анализатор позволяет измерять мгновенные значения выбросов NO на протяжении одного цикла. При этом отбор проб может осуществляться из точек с высокими значениями давления и температуры (например, непосредственно после выпускного клапана). Cambustion HFR500 является анализатором ΣHC, который по своим основным характеристикам аналогичен CLD500 [13]. В нашем случае для обоих датчиков использовалась одна и та же точка пробоотбора (рис. 3).

Стендовый двигатель и описание результатов испытаний

Испытания проводились на двигателе Wärtsilä в лаборатории Vaasa (Финляндия). Измерения выбросов частиц проводились на двухтопливном двигателе Wärtsilä W6L34DF. Этот двигатель может работать на природном газе, LFO и HFO. В газовом режиме двигатель реализует цикл Отто, при этом зажигание рабочей смеси осуществляется за счет самовоспламенения пилотного дизельного топлива. Номинальная мощность двигателя составляет 3 МВт при 750 об/мин [14]. Отбор проб производится из выпускной трубы на расстоянии 5 м от фланца турбокомпрессора.

Специальные измерения газообразных выбросов выполнялись на двигателе, работающем в газовом режиме. Отбор проб производился из выпускной трубы на расстоянии 5 м от турбокомпрессора.

Результаты

Выбросы частиц

Выбросы частиц двигателем W6L34DF измерялись одновременно с помощью приборов

Dekati ELPI+, AVL APC, AVL MSS, дымомера AVL, а также методом фильтрации проб по ИСО-8178. Двигатель при этом работал последовательно на топливах трех видов: HFO, LFO и LNG.

Концентрация ВС (измеренная датчиком AVL MSS) практически одинакова при работе на LFO и HFO (см. рис. 4 и 5). В то же время массовая концентрация частиц (по ИСО-8178) сильно различается. Соотношение ВС/PM изменяется в пределах от 3 до 23 %, в зависимости от нагрузки и вида топлива. Минимальное значение соотношения ВС/PM имеет место при 100 %-ной нагрузке (работа на HFO), а максимальное — при 25 %-ной нагрузке (работа на LFO. После переключения с LFO на газ (LNG) концентрация ВС падает более чем на 90 %. К сожалению, измерения PM (по ИСО-8178 или FSN) при работе на LNG не проводились. Верхняя часть столбцов диаграммы на рис. 4 и 5 соответствует концентрации PM, измеренных по ИСО-8178 за вычетом ВС. Поэтому можно заключить, что PM, определенные по ИСО-8178, содержат только незначительную часть черного углерода.

Ранее в работе Ristimäki и др. [2] сообщалось, что при использовании HFO концентрация ВС оказывается меньше, чем при работе на LFO. В упомянутой работе это объясняется присутствием в HFO металлосодержащих примесей (зольных соединений), понижающих температуру окисления элементарного углерода. Следует заметить, что в двигателях с объемными топливными насосами при работе на HFO большой вязкости одной из

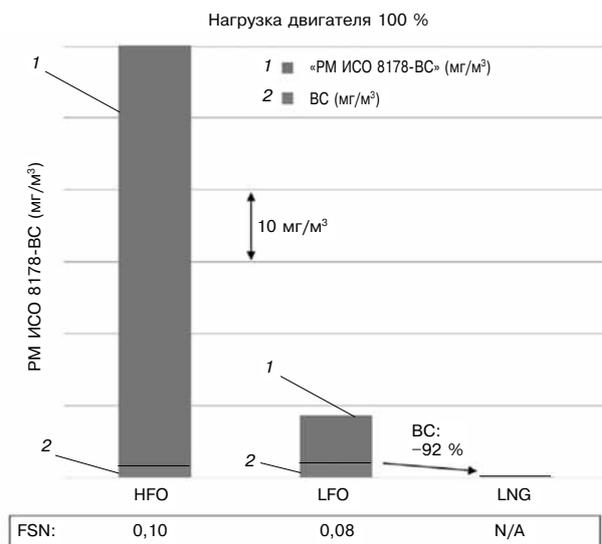


Рис. 4. Концентрация PM, измеренная по ИСО-8178 при работе на различных топливах при нагрузке двигателя 100 %. Верхняя часть столбцов диаграммы соответствует значениям PM по ИСО-8178 за вычетом ВС. Показаны также значения FSN для HFO и LFO

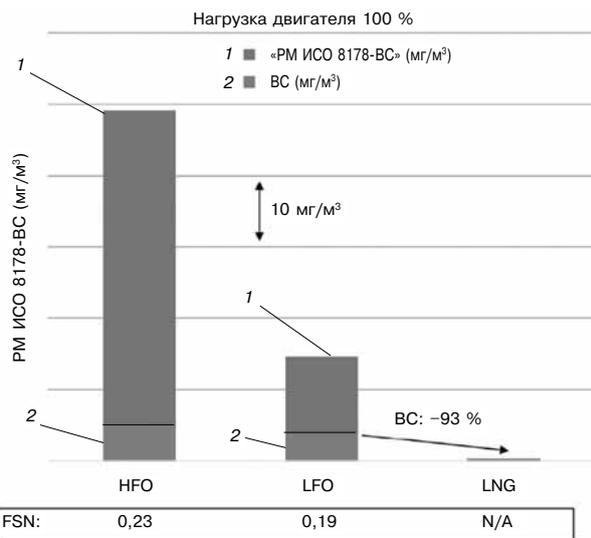


Рис. 5. Концентрация PM, измеренная по ИСО-8178 при работе на различных топливах при нагрузке двигателя 25 %. Верхняя часть столбцов диаграммы соответствует значениям PM по ИСО-8178 за вычетом ВС. Приведены также значения FSN для HFO и LFO

возможных причин указанного эффекта является более высокое давление впрыска, увеличивающее тонкость распыла топлива. На рис. 4 и 5 показаны также значения FSN для HFO и LFO. Видна отчетливая корреляция между FSN и концентрацией ВС. При работе на газе величина FSN не измерялась.

На рис. 6 показаны значения концентрации PM (по числу частиц) при работе двигателя W6L34DF на различных видах топлива. Концентрация PM (по числу частиц) здесь очевидно зависит от вида топлива. Максимальное число частиц в ОГ наблюдается при работе на HFO с высоким содержанием серы и золы. Однако

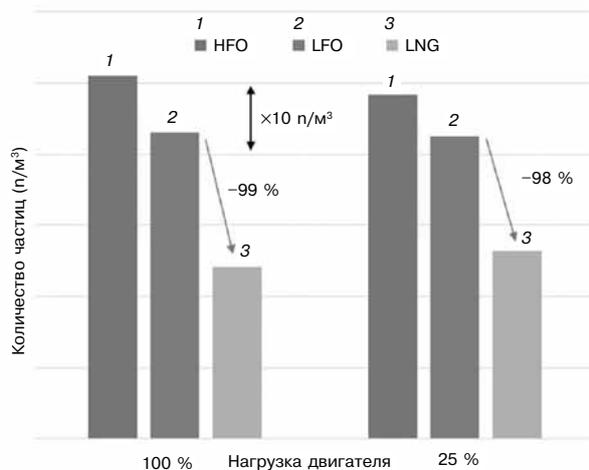


Рис. 6. Число частиц в ОГ двигателя W6L34DF при работе на различных топливах (измеренное с помощью прибора AVL APC). Градуировка оси ординат выполнена в логарифмическом масштабе

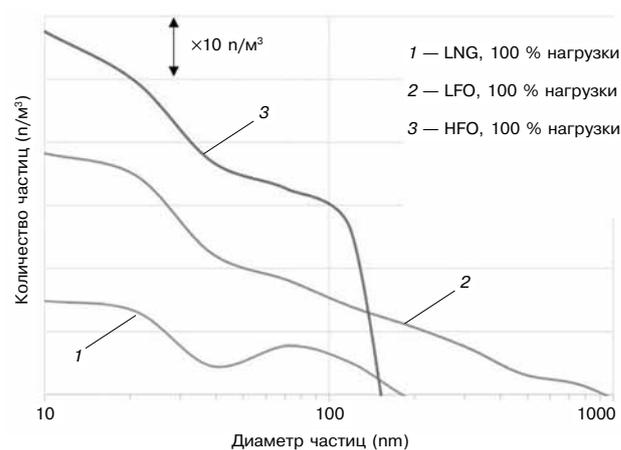


Рис. 7. Распределение частиц по размерам при работе двигателя W6L34DF на разных видах топлива (нагрузка 100 %). Коррекция по разбавлению отсутствует. Координаты X и Y — в логарифмическом масштабе

относительное снижение числа частиц при переходе с LFO на LNG более заметно, чем при переходе с HFO и LFO. При работе на LNG концентрация частиц сажи невелика (рис. 4). Кроме того, количество первичных (не коагулированных) частиц, несгоревших углеводородов, соединений серы и золы относительно мало по сравнению с работой на HFO и LFO. Количество несгоревшего масла во всех случаях предполагается одинаковым, независимо от вида топлива.

На рис. 7 и 8 показано распределение частиц по размерам при работе двигателя W6L34DF на различных топливах. Измерения производились с помощью анализатора Dekati ELPI+ в разбавленных пробах отработавших газов. Степень разбавления была одинакова для всех исследуемых видов топлива.

Форма кривой распределения во всех случаях была практически одинаковой. Кривая имеет два пика: пик зарождения первичных частиц (чуть

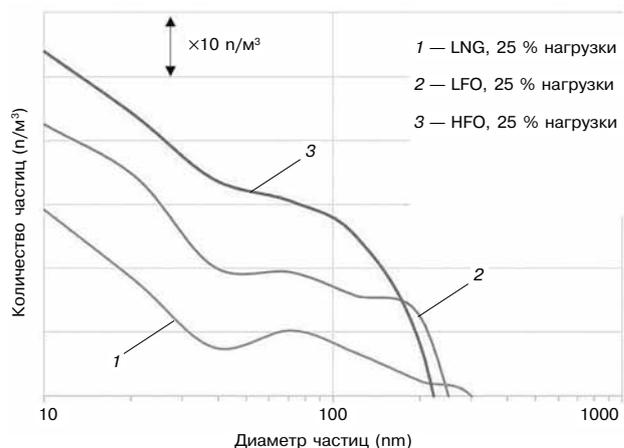


Рис. 8. Распределение частиц по размерам при работе двигателя W6L34DF на разных видах топлива. (нагрузка 25 %). Коррекция по разбавлению отсутствует. Координаты X и Y — в логарифмическом масштабе

ниже 30 нм) и пик сажеобразования с учетом коагуляции (в районе 70–100 нм). Это совпадает с результатами предыдущих исследований, проводившихся на дизельных двигателях [15, 16].

На кривой распределения частиц по размерам для HFO при полной нагрузке двигателя виден резкий провал концентрации частиц размером более 100 нм. Возможная причина этого эффекта состоит в особенностях алгоритма коррекции показаний прибора, а именно в избыточной коррекции для частиц большего диаметра [17].

Для всех видов топлива в кривых распределения характерно преобладание малых частиц (<30 нм), образующих так называемый пик (или режим) первичного сажеобразования. Известны многочисленные исследования, касающиеся механизма образования этих частиц, присутствующих в ОГ автомобильных двигателей [18, 19]. Согласно наиболее распространенной точке зрения, эти частицы имеют твердое ядро, на поверхности которого происходит конденсация летучих компонентов.

Тяжелые топлива в своем составе содержат большое количество первичных частиц, возникающих в режиме образования центров кристаллизации в виде сажи и присоединяющих окислы серы в виде серы (образующие серную кислоту). К тому же HFO состоят из более тяжелых, по сравнению с дистиллятными LFO, фракций, которые конденсируются на образовавшихся частицах при разбавлении и охлаждении отработавших газов в атмосфере.

В LFO сера практически отсутствует, а количество зольных фракций значительно меньше, чем в HFO. Газовое топливо не содержит ни серы, ни золы, ни тяжелых углеводородов. Согласно работе Alanen и др. [15], в газовом двигателе частицы в режиме первичного образования состоят из микроскопических (<1,5 нм) частиц, на которых конденсируются углеводороды и соединения серы. Источником таких частиц предположительно являются смазочное масло или продукты износа. Установлено, что их формирование происходит вблизи зоны горения, до того как начнется разбавление и охлаждение отработавших газов. Вклад мельчайших частиц в массовый выброс незначителен, и они не поддаются измерению счетчиком (реагирующим только на частицы, размер которых превышает 23 нм). С точки зрения исследователей и проектировщиков научиться измерять выбросы таких частиц весьма желательно, хотя (пока) нормативные документы их выбросы не регламентируют.

Выбросы частиц в двигателях, работающих на природном газе, чрезвычайно малы, при выборе любого критерия оценки — по массе, по числу, или по количеству черного углерода. В этом

состоит одно из главных преимуществ чистого газового топлива, хотя это же обстоятельство затрудняет достоверную оценку выброса твердого фильтрата.

Газообразные выбросы

Специальные измерения газообразных выбросов выполнялись на среднеоборотном двигателе в газовом режиме с использованием приборов CLD500 и HFR500, предназначенных для измерения содержания NO и ΣHC (далее подразумеваются мгновенные значения этих величин). Одновременно производились измерения следующих компонентов ОГ (O₂, CO, CO₂, ΣHC, NO_x) с помощью системы Horiba Mexa 7100 ([20]).

Поскольку концентрации ΣHC и NO измерялись в одной точке выпускного тракта, следовательно, результаты измерения могут считаться репрезентативными только для этой точки. Понятно, что временное и пространственное распределение состава ОГ в пределах выпускного тракта крайне неравномерно. Поэтому детальный анализ результатов и формулировка каких-либо заключений в этой части были бы преждевременными. Кроме того, при расчетах общего количества выбросов необходимо учитывать значительные колебания расхода отработавших газов.

На рис. 9 показано влияние фаз газораспределения на выбросы ΣHC и NO. Кривые (1) соответствуют стандартным углам газораспределения и перекрытия клапанов, а кривые (2) — опытному варианту с уменьшенным перекрытием клапанов. Мгновенная концентрация ΣHC в последнем случае уменьшается, а концентрация NO — увеличивается. Измерения с помощью системы Mexa показали, что фактические значения выбросов ΣHC в обоих случаях одинаковы (в пре-

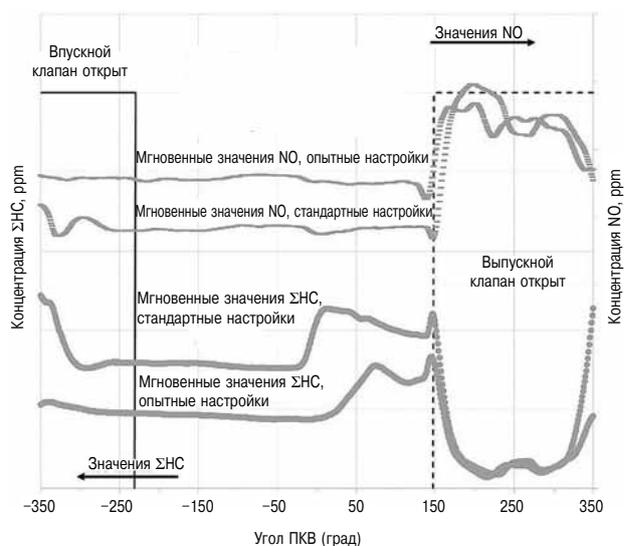


Рис. 9. Мгновенные значения концентрации HC и NO в стандартном и опытном вариантах настройки газораспределения

делах точности измерений), но выбросы NO_x для опытного варианта (с уменьшенным перекрытием клапанов) выросли на 8 %. Измерение мгновенных значений состава ОГ позволяет глубже понять механизмы образования выбросов. В то же время во избежание неверных выводов важно сочетать измерение мгновенных значений с измерениями стандартными методами.

Заключение

«Любое исследование сводится к измерению» — примерно так звучит недавнее высказывание, которое, как принято считать, принадлежит действующему президенту Конгресса СИМАК. В наше время оно более чем актуально. Нормативы выбросов для среднеоборотных двигателей в дальнейшем будут только ужесточаться. Ожидается также введение более детальных градаций предельных значений выбросов с учетом месторасположения и назначения силовой установки, а также большее число нормируемых компонентов. Одновременно ожидаются еще более значительные изменения химического состава топлив. При этом следует помнить о необходимости повышения КПД и других показателей качества двигателей. Чтобы оправдать ожидания заказчиков, необходимо поддерживать качество измерений на высшем уровне, что потребует значительных инвестиций в НИОКР. Для более глубокого изучения проблем снижения выбросов потребуются, помимо общепринятых, инновационные методы измерений и более широкая номенклатура измеряемых параметров. Это может быть достигнуто за счет использования новых анализаторов твердых частиц и газообразных компонентов.

В настоящем докладе обозначены перспективы углубленного изучения выбросов частиц в различных аспектах с тем, чтобы получить более полное представление о проблеме. Это необходимо не только для снижения вредных выбросов, но и для оптимизации параметров рабочего процесса, а также для повышения эффективности испытаний.

Литература

1. Lindstad H., Eskeland G., Psaraftis H., Sandaas I., Stramman A. Maritime shipping and emissions: A three-layered, damage-based approach, *Ocean Engineering*, Volume 110, Part B, 1 December 2015, Pages 94–101, ISSN 0029-8018, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oceaneng.2015.09.029>.
2. Ristimäki J., Hellen G., and Lappi M. : Chemical and Physical Characterization of Exhaust Particulate Matter

from a Marine Medium Speed Diesel Engine, CIMAC Congress, Bergen, Norway, 2010.

3. Tutuiano M. Instrumentation for marine black carbon measurements. Workshop on Marine Black Carbon Emissions, 9.-10.9.2014 Ottawa.

http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_9_10th%20September_2014_Ottawa_AVL19.pdf

4. Hogstrom R., Karjalainen P., Yli-Ojanpera J., Rostedt A., Heinonen M., Makela J., Keskinen J. (2012) Study of the PM Gas-Phase Filter Artifact Using a Setup for Mixing Diesel-Like Soot and Hydrocarbons, *Aerosol Science and Technology*, 46:9, 1045–1052, DOI: 10.1080/02786826.2012.689118

5. Chase R., Duszkiewicz G., Richer! J., Lewis D. et al., «PM Measurement Artifact: Organic Vapor Deposition on Different Filter Media» SAE Technical Paper 2004-01-0967, 2004, doi:10.4271/2004-01-0967.

6. Keskinen J., Pietarinen K. and Lehtimäki M. (1992) Electrical Low Pressure Impactor, *J. Aerosol Sci.* 23, 353–360.

7. Jarvinen A., Aitoma A., Rostedt A., Keskinen J. & Yli-Ojanpera J. 2014. Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). 2014 *J. Aerosol Sci.* 69, P. 150–159.

8. <https://www.avl.com/-/apcplus-avl-particle-counter>

9. <https://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/main/wp29/wp29regs/2013/R049r6e.pdf>

10. <https://www.avl.com/-/mssplus-avl-micro-soot-sensor>

11. <https://www.avl.com/-/avl-smoke-meter>

12. <http://www.cambustion.com/products/cld500>

13. <http://www.cambustion.com/products/hfr500>

14. <http://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas-engines-generating-sets/dual-fuel-engines/wartsila-34df>

15. Alanen J., Saukko E., Lehtoranta K., Murtonen T., Timonen H., Hillamo R., Karjalainen P., Kuuluvainen H., Harra H., Keskinen J., Ronkko T. The formation and physical properties of the particle emissions from a natural gas engine, *Fuel*, Volume 162, 15 December 2015, pages 155–161, ISSN 0016–2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.003>.

16. Ronkko T., Virtanen A., Kannosto J., Keskinen J., Lappi M., Pirjola L. Nucleation Mode Particles with Non-volatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle *Environmental Science & Technology* 2007 41 (18), 6384–6389 DOI: 10.1021/es0705339

17. DEKATI ELPI+ user manual, P. 68–69, ver. 1.22, 2013.

18. De Filippo A., Maricq MM. Diesel nucleation mode particles: semivolatile or solid? *Environ Sci Technol* 2008;42:7957–62.

19. Ronkko T., Virtanen A., Kannosto J., Keskinen J., Lappi M., Pirjola L. Nucleation mode particles with a non-volatile core in the exhaust of a heavy duty diesel vehicle. *Environ Sci Technol* 2007;41:6384–9.

20. <http://www.horiba.com/us/en/automotive-test-systems/products/emission-measurement-systems/analytical-systems/standard-emissions/details/mexa-7000-version-3-930/>

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И МЕТОДИКИ ПРОБООТБОРА
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ
СУДОВЫМ ДИЗЕЛЕМ**

*Leonidas Ntziachristos, Erkka Saukko,
Topi Ronkko, Jorma Keskinen,
Tampere University of Technology
Kati Lehtoranta,
VTT Technical Research Centre of Finland
Hilkka Timonen, Risto Hillamo,
Finnish Meteorological Institute*

Реферат

Выполнены измерения газообразных и твердых выбросов четырехтактного среднеоборотного судового двигателя с турбонаддувом мощностью 1,6 МВт (Wartsila 4R32), установленного на лабораторном стенде. Пробоотбор производился в соответствии с рекомендациями стандарта ISO 8178, с помощью интеллектуального пробоотборника AVL (AVL Smart Sampler). Этот прибор позволяет произвольно задавать степень разбавления (DR).

Результаты анализа проб свидетельствуют о том, что при одной и той же нагрузке двигателя содержание РМ в его отработавших газах может колебаться диапазоне 10:1 и более, в зависимости от вида топлива и условий пробоотбора. Оценивая результаты, можно констатировать, что выбросы РМ на единицу вырабатываемой энергии (г/кВт · ч) при одной и той же нагрузке изменялись в диапазоне от норматива Euro I для автомобильных дизелей (ставшего уже историей) до Euro IV.

Анализ содержимого фильтров показал, что большая часть собранных частиц состояла из летучих и полуметучих веществ, как органических, так и минеральных. Основным компонентом частиц, присутствующих в ОГ двигателя при работе на LFO, является органический углерод. В случае работы двигателя на HFO, при малых степенях разбавления отработавших газов в составе РМ преобладают сульфаты и связанная вода.

Результаты данной работы приводят к выводу, что обоснованное нормирование выбросов РМ судовыми двигателями возможно лишь после того, как условия пробоотбора будут определены более четко, чем в стандарте ISO 8178, по меньшей мере, в части допустимой степени разбавления. Следовательно, если показатели выбросов РМ будут включены в состав проверяемых параметров серийных дизелей, то свойства испытательного топлива должны при этом жестко контролироваться.

Введение

Дизели являются наиболее распространенным видом главных судовых двигателей, что объясняется такими присущими им качествами, как экономичность, надежность и большой срок

службы. Для снижения вредного воздействия дизелей на окружающую среду введены жесткие законодательные ограничения на предельно допустимое содержание окислов азота (NO_x) в отработавших газах. Также ограничены выбросы окислов серы (SO_x) путем нормирования предельно допустимых значений содержания серы в топливе. Указанные нормативы обязательны для судов, находящихся в особо охраняемых, с точки зрения экологии, зонах плавания, причем существует тенденция постепенного распространения этих нормативов на плавание в открытом море. Важно отметить, что ограничений на выбросы частиц пока не существует, несмотря на значительный вклад судовых двигателей в концентрацию РМ в атмосфере. Тому есть несколько причин, включая, в частности, отсутствие достаточно надежных методов измерения выбросов РМ при использовании высокосернистых топлив и мазутов.

Частицы, содержащиеся в ОГ судовых двигателей, состоят, главным образом, из полуметучих фракций, в том числе сульфатов (SO_4) и органического углерода (OC), а также золы и сажи, образующейся при сгорании топлива [2]. Доли отдельных компонентов в составе РМ зависят от вида топлива, типа двигателя и рабочих режимов [3]. Однако обстоятельства требуют разобраться в проблеме выбросов РМ от судов более глубоко. Во-первых, это связано с проблемой выбора или создания измерительной аппаратуры для контроля выбросов частиц. Во-вторых, необходимо определить относительный вклад каждого компонента, учитывая предстоящее обсуждение вопросов, связанных с неоднозначностью влияния выбросов судовых двигателей на качество атмосферного воздуха и изменение климата. Охлаждающий эффект сульфатных аэрозолей в ОГ судовых дизелей в значительной мере уравновешивается парниковым эффектом от двуокси углерода (CO_2) и черного углерода (BC), также присутствующих в ОГ [4]. При этом неуклонно проводимая десульфуризация топлив приводит к тому, что выбросы сульфатов сокращаются, что, как ожидается, должно значительно уменьшить охлаждающий климатический эффект от судоходства [5, 6].

Достижение разумного компромисса между соотношением в составе частиц SO_4 и BC невозможно без достаточно точной количественной оценки содержания обоих веществ в ОГ судовых дизелей. Задача эта далеко не простая, учитывая, что, как и в случае с РМ, общепринятых методов измерения пока не существует. Это относится как к условиям пробоотбора, так и к средствам измерения. Большинство упоминаемых в литературе методов пробоотбора и количественной

оценки содержания РМ в ОГ судовых двигателей основываются на технологиях, используемых в объектах другого рода, в первую очередь в автомобильных дизелях. Однако получаемые при этом результаты не всегда репрезентативны ввиду различий в свойствах частиц из разных источников. Например, до сих пор не ясно, как условия пробоотбора могут повлиять на определение ВС, учитывая высокое содержание золы в ОГ судовых дизелей. Важность этого обстоятельства обусловлена тем, что для оценки выбросов ВС используются самые различные методы, чувствительность которых к отдельным компонентам сажи не определена.

Количественная оценка выбросов РМ судовыми двигателями тем более проблематична, что атмосферные процессы могут резко менять как количество аэрозолей в газах, выходящих из выпускной трубы, так и их состав. Поскольку значительная часть РМ, содержащихся в ОГ судовых дизелей, относятся к химически активным веществам (ионы и ОС), вторичные процессы могут существенно повлиять на характеристики аэрозолей, добавляя, или, напротив, удаляя вещества из твердой фазы и меняя при этом физико-химические свойства. Известны лишь единичные примеры исследования химических процессов, происходящих в факеле ОГ судового дизеля [7, 8].

Настоящая работа представляет собой первую попытку изучения того, как метод отбора проб влияет на свойства и трансформацию частиц в ОГ судовых дизелей. Данная проблема исследовалась в трех аспектах. Во-первых, необходимо установить влияние параметров пробоотбора, в первую очередь степень разбавления, на результаты определения РМ, собранных с фильтров. Во-вторых, чтобы информация была более подробной и учитывала размеры частиц, показать, как степень разбавления влияет на характеристики распределения частиц по размерам и на химические свойства первичных частиц. И наконец, дать количественную и качественную оценку превращения присутствующих в ОГ судовых дизелей аэрозолей в процессе их старения после выброса из выпускной трубы в атмосферу.

Экспериментальное исследование

Двигатель. Измерения газообразных и твердых выбросов проводились на четырехтактном среднеоборотном судовом двигателе с турбонаддувом мощностью 1,6 МВт (Wartsila 4R32), установленном на лабораторном стенде. Пробоотбор производился в соответствии с рекомендациями ISO 8178, при этом двигатель работал на двух нагрузочных режимах при номинальной частоте вращения 750 об/мин (25 и 75 % нагрузки). При этом наиболее интересен режим 75 %

нагрузки, поскольку он ближе к реальным условиям плавания в открытом море. Испытания проводились при работе двигателя на двух видах топлива последовательно, а именно, на тяжелом топливе (HFO) с плотностью 1005 кг/м³ и массовым содержанием серы ~1 %, и на легком топливе (LFO) с плотностью 820 кг/м³ и массовым содержанием серы <20 ppm.

Пробоотбор. Поток отработавших газов был разделен на две части, причем пробы РМ брались из той части потока, температура которой поддерживалась постоянной (300 °С), после чего проба подвергалась первичному разбавлению с помощью интеллектуального пробоотборника AVL (AVL Smart Sampler). Этот прибор позволяет произвольно задавать степень разбавления (DR) в заданном интервале, при этом температура фильтра РМ остается в допустимом диапазоне (<52 °С). Последовательно задавались три значения DR, а именно: 5:1; 10:1; и 30:1 — что находится в пределах требований стандарта ISO 8178 и позволяет установить влияние условий пробоотбора на массу собранных РМ. Осажденные на фильтрах РМ анализировались на количество сульфатов, связанной воды и органических веществ. Анализ на органический и элементарный (ЕС) углерод выполнялся термооптическим методом, описанным Birch и Cary [9]. Анализ на сульфаты выполнялся по методике IP 416/96.

Для дополнительного исследования физико-химических свойств частиц отбор проб осуществлялся из другой части потока газов, с регулируемой температурой, с помощью системы пробоотбора, представляющей собой модифицированный вариант неполнопоточной системы, разработанной Ntziachristos и Samaras [10], (рис. 1). Система пробоотбора была рассчитана на воспроизводство процессов разбавления и охлаждения отработавших газов в атмосфере, в том числе — конденсацию полувolatile компонентов отработавших газов. Система состоит из разбавителя с пористой трубкой (PTD), стаби-

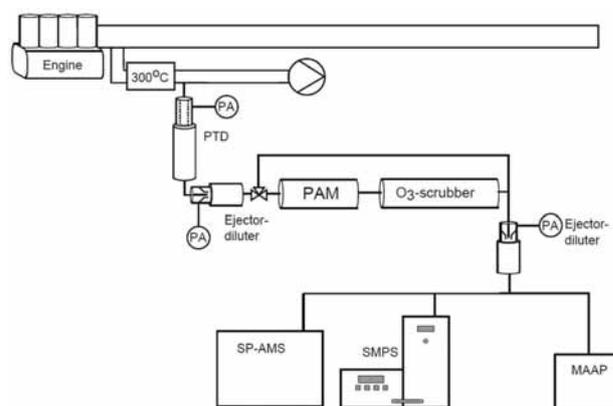


Рис. 1. Схема пробоотбора

лизационной камеры и устройства вторичного разбавления (с разбавителем эжекторного типа), что дает возможность гибко регулировать величину первичной DR, что важно для целей данного исследования. Диапазон изменения первичной DR составлял от 10:1 до 45:1. Это позволило варьировать расход газовой пробы, поддерживая постоянство расхода разбавляющего воздуха. Поскольку расход разбавляющего воздуха намного превышал расход газовой пробы, изменение DR мало влияли на температуру смеси. Для расчетов величины первичной DR использовались значения концентрации CO₂, измеряемые перед и после PTD. Устройство вторичного разбавления обеспечивало DR = 8:1.

Для формирования вторичных частиц в целях имитации процесса их трансформации в атмосфере использовалась камера массы потенциальных аэрозолей (PAM). Камера PAM представляет собой проточную камеру, продуваемую окислителями — радикалами в виде озона (O₃), гидроксила (OH) и гидропероксила (HO₂), и подвергается воздействию ультрафиолетовых (UV) лучей (2 ртутные лампы (BHK Inc., CA) с длиной волны соответственно 185 и 254 нм) для образования вторичного аэрозоля [11, 12]. Камера PAM располагалась за устройством вторичного разбавления системы пробоотбора. Величина расхода через камеру PAM составляла 5 л/мин, что обеспечивало длительность облучения газа перед отбором пробы порядка 3 минут.

Измерительные приборы. Все приборы для измерения содержания частиц располагались за камерой PAM, а газы перед ними подвергались третьему разбавлению. Распределение частиц по размерам устанавливалось с помощью сканирующего классификатора мобильных частиц (SMPS), состоящего из двух приборов: DMA 3071 (TSI Inc., US) и CPC 3775 (TSI Inc., US), совместно обеспечивающих измерение размеров в диапазоне от 5,9 до 225 нм. Время сканирования составляло 12 с, при этом в ходе каждого испытания выполнялось не менее трех сканов. Для анализа химического состава PM использовался масс-спектрометр (SP-AMS) [13]. Масс-спектрометр для определения сажевых аэрозольных частиц обладает высоким разрешением с времяпролетным детектором аэрозолей (HR-ToF-AMS, Aerodyne Research Inc., US), дополненный лазерным (с внутренним резонатором Nd:YAG, 1064 нм) испарителем [14]. Двойная система испарения представляет собой дальнейшее развитие системы AMS, и, в дополнение к функциям последней, обеспечивает измерение в реальном времени массы PM, а также распределение по размерам нетермостойких субмикронных частиц, огнестойких BC и некоторых других

элементов и металлов. Интервал измерений составлял 1 минуту.

Дополнительно черный углерод определялся с помощью многоугольного абсорбционного фотометра (MAAP) [15], измеряющего массу осевших на фильтре частиц BC. Измерение основано на поглощении аэрозолем света с длиной волны 670 нм. Расход пробы через MAAP был равен 6 л/мин, интервал измерений — 5 минут.

Результаты исследования

Уровни выбросов PM. Результат анализа проб свидетельствуют о том, что при одной и той же нагрузке двигателя содержание PM в его ОГ может колебаться в диапазоне 10:1 и более, в зависимости от вида топлива и условий пробоотбора. В целом наблюдалась тенденция снижения выбросов PM при увеличении степени разбавления и при переходе от HFO к LFO. Когда двигатель работал на тяжелом топливе, то при уменьшении степени разбавления DR от 31:1 до 5,5:1 содержание PM в ОГ увеличивалось в 2,5 раза. Это совпадает с результатами, полученными ранее Ristimaki и др. [2]. Таким образом, новая серия измерений еще раз подтверждает тот факт, что диапазон разбавления и условия пробоотбора, разрешенные стандартом ISO, слишком широки для нормирования допустимых выбросов PM судовыми двигателями. Данный стандарт нуждается в уточнениях, прежде чем его можно будет рассматривать как часть нормативной базы применительно к судовым дизелям.

При сравнении двух видов топлива нетрудно заметить, что выбросы PM в обоих случаях существенно различаются независимо от выбранного значения DR. Средний уровень удельных выбросов PM при одной и той же нагрузке двигателя составлял для HFO 343 мг/кВт·ч, для LFO — 60 мг/кВт·ч. Это значит, что вид и качество топлива судовых двигателей может стать одним из эффективных средств снижения

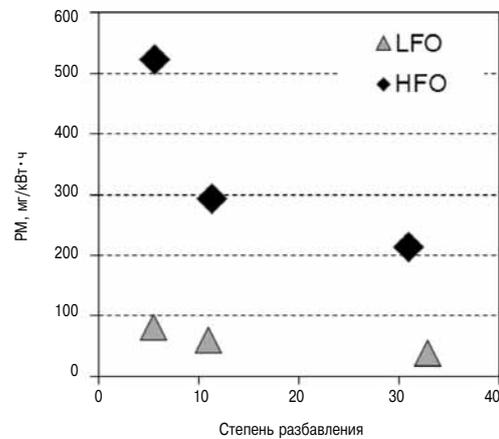


Рис. 2. Влияние степени разбавления на выбросы PM для различных видов топлива при нагрузке 75 %

выбросов РМ. С другой стороны, столь большая чувствительность данного показателя к свойствам топлива означает дополнительные сложности в случае придания ему нормативной силы. Свойства топлив для испытаний должны быть крайне тщательно оговорены, и не только в виде установления предельно допустимых значений его состава. Это задача сама по себе достаточно сложная, учитывая то, насколько трудно обеспечить независимый контроль свойств НФО. Поэтому инженерный подход к оценке содержания частиц в ОГ двигателя должен дополнительно включать нормирование не только свойств топлива, но и некоторых показателей качества смазочного масла (например, зольности) — до того как нормативы предельно допустимого содержания РМ обретут силу закона.

Чтобы были понятны причины столь большой чувствительности показателя РМ к степени разбавления, обратимся к данным рис. 3, где упрощенно показан химический состав РМ. Заметим, что масштаб графиков по оси ординат для НФО в пять раз больше, чем для LFO. Количество воды рассчитывалось из ее содержания

в гидрированном сульфате ($H_2SO_4 \cdot 6,5 H_2O$), который обычно находится в частицах, содержащихся в ОГ судовых дизелей [17]. В обоих случаях общая восстановленная масса довольно точно соответствует массе частиц, определенной с помощью взвешивания фильтра, в пределах погрешностей обоих методов. К тому же содержание золы не определялось, хотя зола должна быть также добавлена к восстановленной массе.

В случае НФО доля веществ, не обладающих термостойкостью (ОС, сульфаты и связанная вода) в общей массе частиц больше, чем в случае LFO. Фактически, когда двигатель работает на НФО, более 90 % общей массы частиц (при использовании низкой степени разбавления DR), по-видимому, состоит из летучих и полuletучих компонентов. Хотя при увеличении DR их доля в общей массе частиц снижается, она все же остается достаточно заметной. Поэтому следует ожидать, что изменение DR будет влиять на концентрацию и, соответственно, на коэффициент насыщения указанных веществ в точке пробоотбора, в результате чего будет меняться их распределение между газообразной и твердой фазами. Учитывая большую долю этих веществ в ОГ судовых дизелей, такие мероприятия, как более строгий контроль DR и (по тем же причинам) температуры в точке пробоотбора, представляются наиболее очевидными шагами, которые надлежит предпринять в направлении совершенствования стандарта.

Из данных рис. 3 также видно, насколько сильно вид топлива влияет на химический состав РМ. Очевидно, сульфаты со связанной водой составляют большую долю в составе РМ в случае использования НФО, содержащего серы примерно в 500 раз больше, чем LFO. Кроме того, НФО по сравнению с LFO содержат в 3–4 раза больше ОС. В состав НФО, по сравнению с LFO, входят более тяжелые органические вещества, и изменение их фазового состояния в камере сгорания двигателя требует более значительных затрат энергии. В результате в выпускном тракте оказывается большее количество несгоревшей органики, обнаруживаемой в составе РМ в виде ОС.

Что же касается элементарного углерода (ЕС), то здесь влияние состава топлива и DR на результаты анализа объяснить несколько сложнее. Казалось бы, следует ожидать, что влияние DR на уровень ЕС окажется минимальным, так как последние относятся к числу нелетучих термостойких компонентов. В нашем случае уровни ЕС, по-видимому, следуют той же тенденции, что и уровни ОС, т. е. при увеличении DR они падают, а для НФО они примерно в три раза выше, чем для LFO. Однако интерпретация этих результатов требует известной осторожности. Опреде-

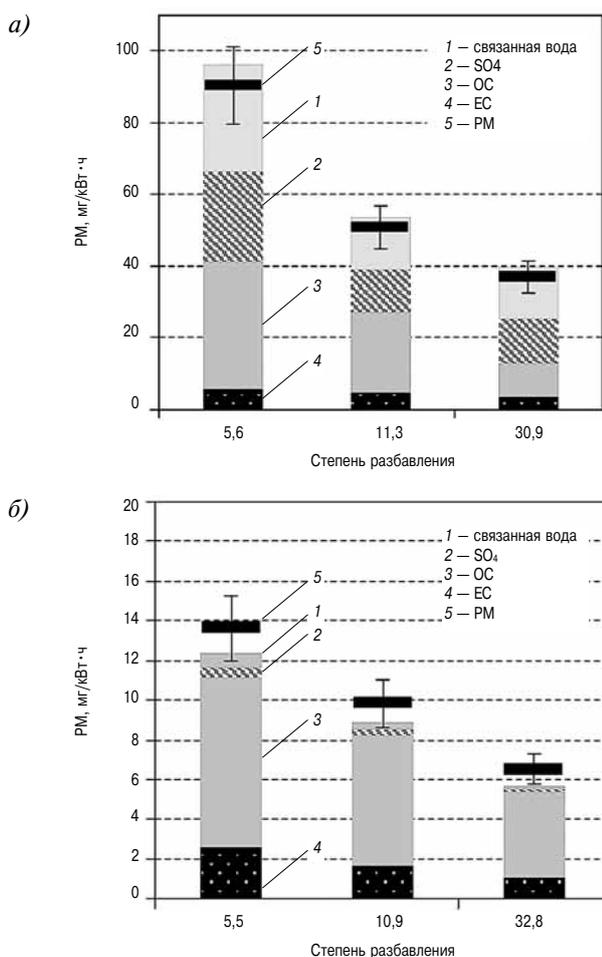


Рис. 3. Химический состав проб РМ в функции степени разбавления при 75 % нагрузки для (а) НФО, (б) LFO

Таблица 1

Показатели выбросов ВС при нагрузке двигателя 75 %

Топливо	HFO		LFO	
	Низкая	Высокая	Низкая	Высокая
Степень разбавления				
BC±95 % CI, мг/кВт·ч	20,9±1,1		13,8±1,6	
BC/PM, %	4,0	9,8	17	35

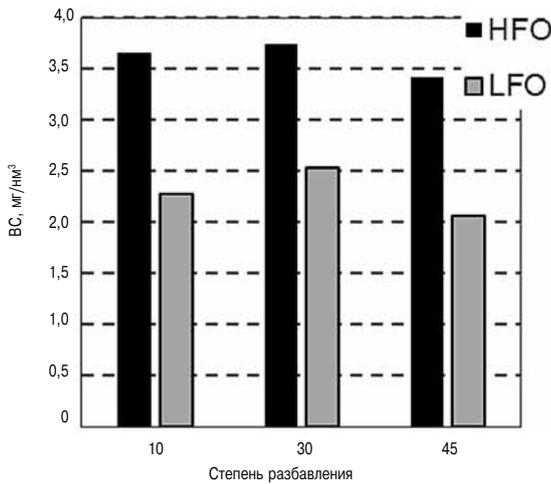


Рис. 4. Влияние степени разбавления на значения черного углерода, измеренные МААР, при нагрузке двигателя 75 % для различных видов топлива

ление ЕС основано на том, что сначала в инертной атмосфере удаляются летучие и полулетучие фракции путем повышения температуры, после чего оставшаяся часть пробы окисляется, чтобы затем можно было рассчитать ЕС по количеству CO₂, образовавшейся при сгорании. В нашем случае, кроме того, определялась масса органического углерода (продукт сгорания), подвергшегося пиролизу вследствие роста температуры. Эта масса должна быть отнесена к ОС, а не к ЕС [9]. Однако данный метод разрабатывался, главным образом, применительно к атмосферному уровню ЕС, а оптическая поправка на ОС является полуэмпирической. Поэтому погрешность метода при достаточно большом соотношении ОС/ЕС (как в нашем случае) может быть весьма значительной.

Более надежное определение термостойких веществ может быть обеспечено путем одновременного использования устройства МААР. С помощью этого прибора можно определять термостойкие компоненты, поглощающие свет с определенной длиной волны, известные как черный углерод (BC). На рис. 4 показано изменение выбросов BC в зависимости от вида топлива и DR. Выбросы BC практически не зависят от DR, и колебания результатов их измерения являются следствием скорее приборной погрешности, нежели какого-либо систематического эффекта.

Сравнение значений ЕС и BC на рис. 3 и 4 показывает, что, по крайней мере, для судовых двигателей, методы определения двух видов углерода нельзя считать взаимозаменяемыми. Более того, с точки зрения показателей выбросов BC, применение HFO приводит к росту выбросов на единицу производимой энергии на 50–60 % (табл. 1). Как установили Ristimäki и др. [2], перевод двигателя с LFO на HFO ведет

к уменьшению количества сажи в ОГ и к увеличению дымового числа фильтра при высоких нагрузках. Следовательно, методы определения элементарного углерода, черного углерода, сажи и дымового числа фильтра, а также эквивалентность этих показателей применительно к судовому двигателю требуют дальнейшего изучения.

Для выявления некоторых причин возникновения погрешностей, измеренные уровни BC следует также рассматривать с учетом общей массы выброса частиц. В табл. 1 показан как абсолютный уровень BC, так и относительный (т. е. доля BC в общей массе выбросов PM). Относительные величины PM приведены для двух значений степени разбавления с учетом разных уровней PM (см. выше). Максимальное относительное значение BC составляет 10 % от общей массы PM для тяжелых топлив, и 35 % — для легких топлив. Ввиду относительно малой доли BC в общем количестве PM наличие в составе PM некоторых других компонентов с меньшим светопоглощением (таких как зола, смола, другие тяжелые органические вещества, часто именуемые «коричневым углеродом») может исказить результаты измерений, так как эти компоненты будут ошибочно суммироваться с реальным черным углеродом.

Распределение первичных частиц по размерам.

Чтобы лучше понять, как вид топлива и характер пробоотбора влияют на показатели количества PM, нужно обратиться к распределению частиц по размерам. На рис. 5 показано распределение частиц по размерам для HFO и LFO, измеренное после отбора проб с помощью разбавителя с пористой трубкой, камеры для стабилизации аэрозоля и последующих вторичных разбавителей эжекторного типа, задача которых — уменьшить измеряемые значения настолько, чтобы они уместились в рабочий диапазон прибора SMPS. В показанное на рис. 5 распределение частиц по размерам вносятся поправки на DR, чтобы обеспечить их сопоставимость с точки зрения выбросов. Для каждого вида топлива распределение частиц по размерам измерялось при трех существенно различных значениях первичного разбавления DR.

С увеличением DR средний размер частиц сдвигается в сторону меньших значений. Для HFO

Общее число частиц на кВт·ч для различных видов топлива в функции степени разбавления при нагрузке 75 %

Номинальная DR	HFO (1015/ кВт·ч)	LFO (1015 кВт·ч)
10	1,24	0,96
30	2,38	1,57
45	2,85	1,71

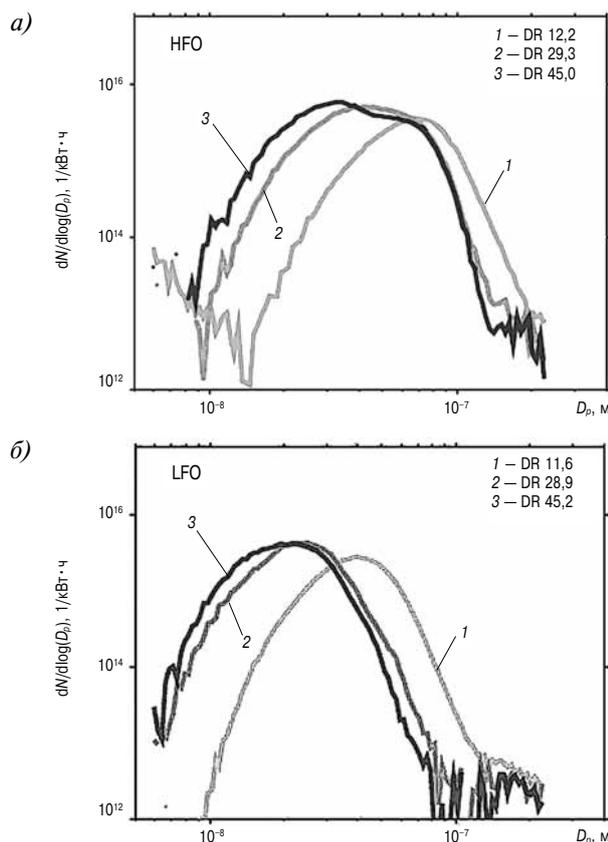


Рис. 5. Численно-взвешенное распределение частиц по размерам для (а) HFO и (б) LFO, в функции от степени разбавления

этот сдвиг был довольно заметным, в особенности при изменении величины DR с 12:1 до 29:1, хотя дальнейший рост DR (до 45:1) на размер частиц, особенно малых, влиял незначительно. Данная закономерность подтверждается результатами определения массы РМ (рис. 2), где хорошо виден рост этой массы при значениях $DR \leq 10:1$.

При увеличении DR меняется также профиль распределения частиц по размерам. При малых величинах DR распределение является практически мономодальным, в особенности для HFO. Для LFO оно также выглядит мономодальным, но в нем все же можно разглядеть хотя и слабую, но все же различимую сажевую составляющую, появляющуюся при размерах частиц более 130 нм, тогда как соответствующая составляющая для HFO почти не различима. Предполагая, что сажевая составляющая численно, как минимум, равна ВС, можно сказать, что распределение частиц аэрозоля по размерам достаточно хорошо следует соотношениям ВС/РМ (см. табл. 1).

Распределение по размерам также меняется с ростом DR. Во-первых, появляется новая (хотя и слабая) составляющая, которая особенно заметна в случае HFO. Кроме того, концентрация числа частиц возрастает. Эти изменения проис-

ходят несмотря даже на то, что проба после первичного разбавления проходит камеру выдержки со временем пребывания порядка 2,5 с для стабилизации аэрозоля. Высокое значение соотношения летучих/термостойких компонентов означает, что при данных условиях аэрозоль сохраняет хорошие динамические качества. Следовательно, увеличение объема и уменьшения числа частиц при падении DR объясняется коагуляцией частиц нанометрического диапазона, а также конденсацией. Эти же частицы при работе двигателя на HFO могут быть причиной явления, наблюдаемого на нижнем конце кривой распределения, образуя отвод конденсированных паров полунлетучих компонентов. Учитывая, что по зольности HFO намного превосходит LFO, можно предположить, что менее стабильный характер распределения для HFO в диапазоне размеров ≤ 10 нм объясняется присутствием именно таких частиц золы.

Общее количество частиц для каждой конфигурации сведено в табл. 2. Эти количества были получены следующим путем: применение одного или двух логарифмически нормальных распределений к размерам частиц, минимизация среднеквадратичной ошибки и расчет общей суммы распределений, а также, в случае необходимости, экстраполяция результатов за пределы диапазона измерений SMPS. В составе ОГ при работе на HFO содержится больше летучих составляющих, чем при работе на LFO, поэтому численность частиц при работе на тяжелом топливе больше на 30–70 %. Разница минимальна при малой величине DR, с ростом DR она монотонно увеличивается. При снижении DR усиливается конденсация и коагуляция, что приводит к сближению размерных распределений для различных топлив.

Химический состав первичных и вторичных частиц. Химический состав частиц субмикронного диапазона отдельных твердых компонентов определялся с помощью масс-спектрометра для определения сажевых аэрозольных частиц (SP-AMS, Aerodyne Research Inc.). Прибор позволяет определить химический состав частиц, состоящих из нитратов (NO_3), аммония (NH_4), сульфата (SO_4) и хлорида (Cl), а также различных видов органики. Здесь метод анализа отличается от представленного на рис. 3, поскольку SP-AMS определяет хими-

ческий состав частиц, еще находящихся во взвешенном состоянии, и мало приспособлен к пробоотбору и адсорбции частиц, осевших на фильтре. Прибор, использованный в настоящем исследовании, реагирует на частицы, размер которых превышает ≈ 30 нм, хотя точный порог здесь указать нельзя, так как чувствительность фактически зависит от размеров и концентрации частиц. Как уже отмечалось, относительный вклад сульфатов более заметен в случае НФО, при этом органика и сульфаты составляют, по сути, более 97 % нетермостойких веществ, из остального можно заметить только следы аммония и ионы хлора. Следы хлора можно найти в топливе, в масле и в воздушном заряде, особенно когда речь идет о реальных эксплуатационных условиях. Интересно отметить отсутствие нитратов в первичных частицах. Это значит, что в ОГ судового двигателя образуется не нитрат аммония, а более стабильный сульфат аммония.

Непрерывное уменьшение относительной доли сульфата при работе на НФО, или, что то же самое, увеличение относительной доли органики, по всей видимости, свидетельствует о росте DR до степени насыщения различных компонентов. На рис. 1 видно, как при увеличении DR уменьшается общая масса нетермостойких веществ. Однако в НФО содержится большое количество тяжелых органических соединений, давление паров которых меньше, чем давление паров серной кислоты и некоторых ее солей. Поэтому при увеличении DR они в составе частиц могут оказаться более устойчивыми, чем сульфаты. При работе на LFO можно ожидать, что общий профиль органики будет сдвигаться в сторону более легких материалов. В действительности увеличение DR не вызывает заметного сдвига соотношения органики и сульфатов. Если в составе органики и остается какое-то место для аммиака и хлоридов, то лишь в пределах точности измерений. Таким образом, данные измерений с помощью AMS говорят о том, что DR влияет не только на распределение частиц по массе и количеству, но и на химический состав отдельных частиц.

Частицы, сформировавшиеся после первичного разбавления в факеле отработавших газов судового двигателя, претерпевают дальнейшую трансформацию в атмосфере. Камера РАМ использовалась в настоящей работе для имитации фотоокисления летучих компонентов ОГ в атмосфере путем обработки частиц мощным UV-излучением в течение примерно 3 минут. Это равносильно их нахождению в течение нескольких дней (до недели) в атмосферных условиях.

В ходе экспериментов замерялись уровни выбросов нетермостойких фракций и доли от-

дельных веществ в ОГ после камеры РАМ. Фотоокисление первичных компонентов ведет к увеличению общей массы частиц в 10–50 раз. Увеличение массы вызвано различными реакциями, протекающими в камере, в которых участвуют как органические, так и, по преимуществу, неорганические вещества.

В случае НФО в составе вторичных РМ преобладают сульфаты, составляющие 75 % от их общей массы. Это очень много, учитывая охлаждающий эффект сульфатных аэрозолей, и это означает, что влияние судоходства на изменение климата, если его рассчитывать только по выбросам первичных аэрозолей, окажется сильно недооцененным. Содержание органического углерода также возрастает, но не так резко, как содержание сульфатов, и составляет менее 20 % от общей массы аэрозоля.

Еще более впечатляющие трансформации претерпевает аэрозоль, генерируемый при использовании в качестве топлива LFO. Во-первых, его масса почти в 50 раз превышает исходную (т. е. содержащуюся в первичных выбросах), а разница в абсолютных значениях по сравнению с НФО гораздо меньше, чем в выбросах первичных РМ. Аэрозоль в этом случае по массе сильно уступает нитратам, присутствие которых в первичных выбросах было едва заметно. Более того, содержание аммония существенно возросло, что свидетельствует об интенсивном образовании нитрата аммония. В то же время окисление органического углерода привело к тому, что его содержание сравнялось с содержанием вторичного ОС в случае НФО.

Увеличение массы аэрозоля при имитации фотоокисления в атмосфере изучалось в нескольких предыдущих работах, посвященных автомобильным двигателям. Однако объем этих исследований был значительно скромнее, особенно в части дизелей. Например, в работе [19] максимальное соотношение первичных и вторичных РМ в отработавших газах автомобильного двигателя, работающего на дизель-бензиновой смеси, не превышало 15. Поэтому количество высоколетучих компонентов РМ приводит к гораздо более динамичному поведению вторичных РМ, чем считалось (или прогнозировалось) раньше. Оценка этих новых результатов с точки зрения их влияния на состояние атмосферы и изменение климата требует дальнейших исследований.

Как и следовало ожидать, изменение состояния выбросов судовых дизелей под влиянием атмосферного воздуха вызывает также изменение распределения частиц по размерам (рис. 6). Имеет место также приращение массы РМ в результате конденсации и взаимодействия частиц.

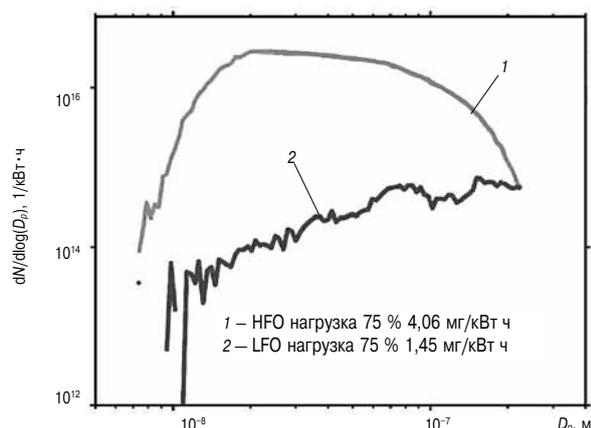


Рис. 6. Распределение по размерам вторичных частиц при работе на HFO и LFO с нагрузкой 75 %

В результате средний размер частиц значительно возрастает, при этом их распределение соответственно выравнивается. На рис. 6 распределение частиц по размерам при работе на топливе LFO, по-видимому, сильно выходит за пределы шкалы прибора SMPS. Становится понятным, почему масса частиц, полученная из распределения по размерам (1,45 мг/кВт·ч) оказывается значительно меньше, чем при определении прибором SP-AMS (~5 мг/кВт·ч).

Заключение

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что нормирование выбросов РМ судовыми двигателями имеет смысл лишь после того, как условия пробоотбора будут определены более жестко, чем в стандарте ISO 8178. По крайней мере, это касается допустимого диапазона степени разбавления. Кроме того, если показатели выбросов РМ будут включены в состав контролируемых параметров серийных дизелей, то свойства испытательного топлива, а возможно, и масла, также должны жестко контролироваться. Впрочем, практическая реализация этого требования может оказаться трудновыполнимой. Ведь существующие нормативы регламентируют лишь максимально допустимые значения (содержания серы, зольности, плотности и т. п.), и использование разных топлив, укладываемых в эти нормативы, может дать совершенно разные показатели выбросов РМ. Поэтому необходимо продолжить исследования с тем, чтобы выяснить, какая часть выбросов частиц генерируется двигателем, и насколько они зависят от несгоревшего топлива.

Кроме того, полученные результаты в части определения выбросов элементарного и черного углерода свидетельствуют о том, что в судовых условиях эти величины могут не совпадать. Дальнейшие исследования должны выявить релевантность обоих параметров в свете предстоящего обсуждения воздействия судоходства на климат.

В ходе работ были проведены испытания с использованием камеры PAM для имитации образования вторичного аэрозоля при фотоокислении компонентов в атмосфере. Как показали измерения, в процессе старения образуется значительное количество вторичных РМ. Среди них преобладают: для HFO — сульфаты и органические соединения, для LFO — нитраты и органические соединения.

Из-за эффекта вторичного формирования относительный вклад неорганических ионов, таких как сульфаты и нитраты, возрастает, а относительный вклад черного углерода падает, что приводит к изменению оптических свойств твердых частиц и, соответственно, к изменению оценки влияния судоходства на климат. Если указанные тезисы подтвердятся, это будет означать, что запрет на использование HFO в судовых двигателях окажет на климат земли еще более негативное влияние, чем предполагалось ранее.

Любые вновь разрабатываемые нормативы, регулирующие свойства топлив для главных судовых двигателей и уровни выбросов РМ, должны учитывать происходящие в атмосфере изменения массы и химического состава частиц. Иначе говоря, такие нормативы должны принимать во внимание вторичные трансформации РМ в атмосфере и их влияние на качество морского воздуха и окружающую среду.

Условные обозначения и сокращения

BC	Черный углерод (Black Carbon)
EC	Элементарный углерод (Elemental Carbon)
HFO	Тяжелое топливо (Heavy Fuel Oil)
LFO	Легкое топливо (Light Fuel Oil)
MAAP	Многоугловой абсорбционный фотометр (Multi-Angle Absorption Photometer)
OC	Органический углерод (Organic Carbon)
PAM	Масса потенциальных аэрозолей (Potential Aerosol Mass)
PM	Твердые частицы (Particulate Matter)
SP-AMS	Масс-спектрометр для определения сажевых аэрозольных частиц (Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer)
UV	Ультрафиолетовые лучи (UltraViolet light)

Литература

1. Pirjola L., et al. «Mobile measurements of ship emissions in two harbour areas in Finland» Atmospheric Measurement Techniques, Vol. 7, 2014. — P. 149—161.
2. Ristimäki J., Hellen G., and Lappi M. «Chemical and physical characterization of exhaust particulate matter from a marine medium speed diesel engine» in 26th CIMAC Congress. 2010. Bergen, Norway.
3. Moldanova J., et al. «Physical and chemical characterisation of PM emissions from two ships operating in European Emission Control Areas» Atmospheric Measurement Techniques, Vol. 6, 2013, pp. 3577—3596.

4. *Eyring V., et al.* «Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping» *Atmospheric Environment*, Vol. 44, 2010, pp. 4735–4771.
5. *Righi M., Hendricks J., and Sausen R.* «The global impact of the transport sectors on atmospheric aerosol in 2030-Part 1: Land transport and shipping» *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 15, 2015, pp. 633–651.
6. *Partanen A.I., et al.* «Climate and air quality trade-offs in altering ship fuel sulfur content» *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 13, 2013, pp. 12059–12071.
7. *Murphy S.M., et al.* «Comprehensive Simultaneous Shipboard and Airborne Characterization of Exhaust from a Modern Container Ship at Sea» *Environmental Science & Technology*, Vol. 43, 2009, pp. 4626–4640.
8. *Cappa C.D., et al.* «A case study into the measurement of ship emissions from plume intercepts of the NOAA ship Miller Freeman» *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 14, 2014, pp. 1337–1352.
9. *Birch M.E. and Cary R.A.* «Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust» *Aerosol Science and Technology*, Vol. 25, 1996, pp. 221–241.
10. *Ntziachristos L. and Samaras Z.* «The Potential of a Partial-Flow Constant Dilution Ratio Sampling System as a Candidate for Vehicle Exhaust Aerosol Measurements» *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 60, 2010, pp. 1223–1236.
11. *Kang E., et al.* «Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM)» *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 7, 2007, pp. 5727–5744.
12. *Kang E., Toohey D.W., and Brune W.H.* «Dependence of SOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: experimental PAM chamber studies» *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 11, 2011, pp. 1837–1852.
13. *Cross E.S., et al.* «Real-Time Measurements of Engine-Out Trace Elements: Application of a Novel Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer for Emissions Characterization» *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME*, Vol. 134, 2012.
14. *Schwarz J.P., et al.* «Measurement of the mixing state, mass, and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions» *Geophysical Research Letters*, Vol. 35, 2008, pp. L13810.
15. *Petzold A., et al.* «Evaluation of multi-angle absorption photometry for measuring aerosol light absorption» *Aerosol Science and Technology*, Vol. 39, 2005, pp. 40–51.
16. *Petzold A. and Schonlinner M.* «Multi-angle absorption photometry - a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon» *Journal of Aerosol Science*, Vol. 35, 2004, pp. 421–441.
17. *Agrawal H., et al.* «Emissions from main propulsion engine on container ship at sea» *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, Vol. 115, 2010.
18. *Ntziachristos L., et al.* «Particle Emissions Characterization from a Medium-Speed Marine Diesel Engine with two Fuels at Different Sampling Conditions» *Fuel*, Vol. submitted, 2016.
19. *Tkacik D.S., et al.* «Secondary Organic Aerosol Formation from in-Use Motor Vehicle Emissions Using a Potential Aerosol Mass Reactor» *Environmental Science & Technology*, Vol. 48, 2014, pp. 11235–11242.