

M2T9918 IL

**NYKYAIKASEN
AJONEUVOMOOTTORIN
PAKOKAASUN HIUKKASMITTAUS:
HIUKKASKOKO JA HIILEN LAATU
– IL:N PROJEKTIOSUUS**

**Risto Hillamo, Timo Mäkelä ja Heidi Pajander
Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimus**

1. JOHDANTO

Pakokaasuhiukkaset koostuvat pääosin mustasta hiilestä, orgaanisesta hiilestä ja vedestä. Joissain tapauksissa hiukkaset voivat sisältää merkittäviä määriä sulfaattia. Lisäksi hiukkasista voi löytyä metalleja, jotka ovat peräisin palamista edistävästä lisäaineista tai voiteluaineista.

Vesi kuuluu helposti haihtuviin yhdisteisiin, joten jo laimennuksen yhteydessä suurin osa vedestä on haihtunut pakokaasuhiukkasista. Kerätty hiukkasmassa punnitaan yleensä noin 50%:n suhteellisessa kosteudessa, jolloin veden osuus massasta on enää hyvin pieni. Hiukkasten kyky adsorboida vettä on yhteydessä kemialliseen koostumukseen. Hiukkasten hygroskooppisuus vaikuttaa jossain määrin punnitustulokseen, mutta paljon enemmän veden tiivistyminen hiukkasten pintaan vaikuttaa hiukkaskokoon, joka mitataan suoraan laimennustunnelista. Tämän tutkimuksen aluksi rakennettiin punnituskammio, jossa oli mahdollista tutkia pakokaasuhiukkasten hygroskooppisuutta, kun suhteellisen kosteuden arvo muuttui välillä 20-85%.

Pääosan tutkimuksesta muodosti hiilen mittaamenetelmien kehittäminen. Käytössä oli kaksi eri tapaa mitata hiiltä: optinen ja terminen. Optinen mittaus perustuu mustan hiilen voimakkaaseen valoa absorboivaan ominaisuuteen. Käytössä ollut laite, etalometri, mittaa suodattimelle kertyvän hiilen määrää suodattimen tummumisen perusteella. Tutkimuksessa kehitettiin ja testattiin järjestelmiä, joilla oli mahdollista mitata sekä mustan hiilen kokonaispitoisuus että hiukkaskokojakauma.

Termistä menetelmää varten hiukkaset kerätään laimennustunnelista sopivalle matriisille ja hiilen määrä analysoidaan myöhemmin laboratoriossa. Menetelmä on melko työläs, mutta sen etuna on se, että näytteestä voidaan määrittää sekä musta hiili että orgaaninen hiili. Termistä menetelmää käytettiin sekä hiilipitoisuuksien että hiilen hiukkaskokojakaumien määrittämisessä. Molemmista tapauksista oli välttämätöntä panostaa kehitystyöhön, sillä valmiita testattuja menetelmiä ei ollut saatavilla.

2. TAVOITTEET

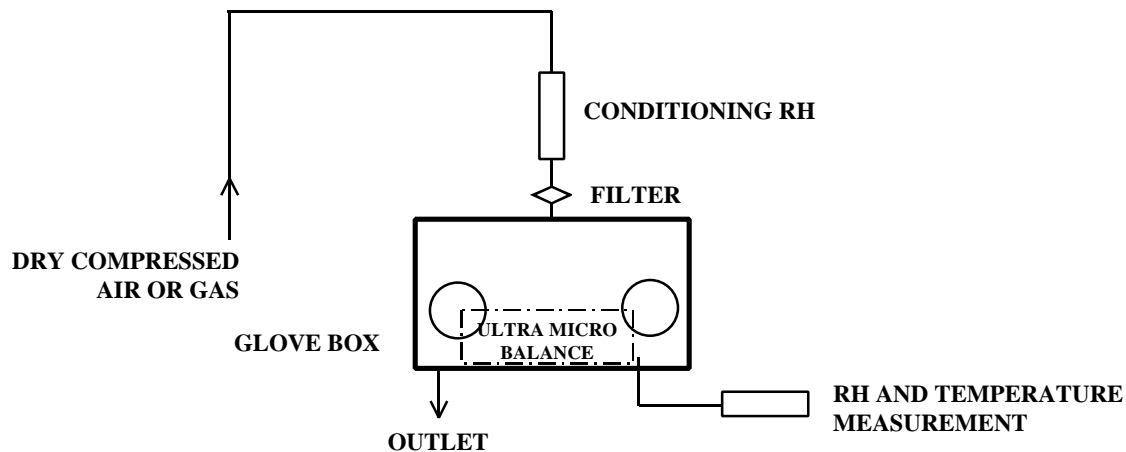
Ilmatieteen laitoksen osuudessa oli tavoitteena kehittää ja tutkia sellaisia hiukkasten mittaamenetelmiä, joita on mahdollista käyttää hankkeen aikana alustadynamometreillä tehtävissä testeissä. Pääpaino oli hiilen mittaus- ja analyysimenetelmissä.

3. KOKEELLISET MENETELMÄT

3.1 Pakokaasuhiukkasten hygroskooppisuus

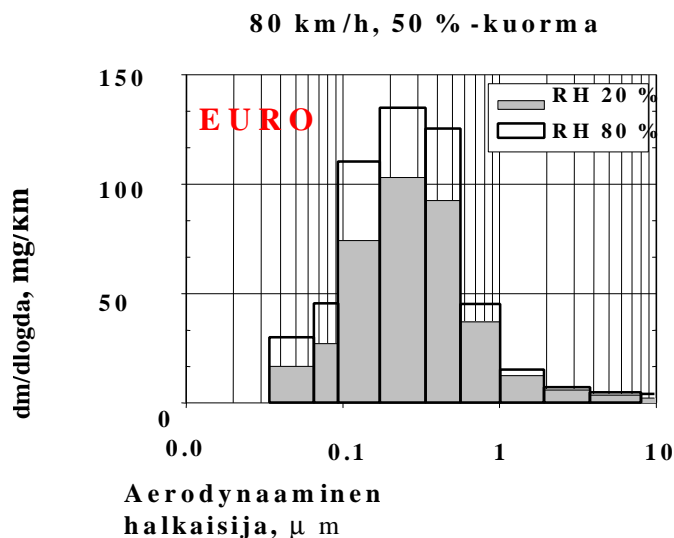
Eri kosteusolosuhteissa tapahtuvaa gravimetrinen massan määrittäystä varten rakennettiin ja testattiin punnituskammio (kuva 1). Kammiossa voi suhteellista kosteutta vaihdella välillä 20 – 85 % RH. Kosteutta säädellään sekoittamalla kuivattua ilmaa ja vettä höyrystämällä

aikaansaattua kosteutettua ilmaa. Yksinkertaisesta periaatteesta huolimatta kosteuden säätö onnistuu melko hyvin. Testauksissa osoittautui, että kammion sisällä sijaitsevan mikrovaa'an oma punnitustila tarvitsee melko pitkän ajan stabiloitua kammiossa vallitsevaan kosteuteen. Rakennetussa prototyypissä kosteuden mittausta oli punnituskammion seinässä.



Kuva 1. Punnituskammiossa voidaan hiukkasnäytteen massa määrittää eri suhteellisen kosteuden arvoilla.

Hiukkasten kyky adsorboida vettä liittyy niiden kemialliseen koostumukseen. Eurodieselkokeiden kuormitetuissa ajoissa (50 % kuorma 80 km/h) havaittiin impaktorinäytteissä kosteutta. Berner alipainenimpaktorilla (BLPI) määritettiin massajakauma EURO-polttoaineelle, ja näytteet punnittiin kahdessa eri suhteellisessa kosteudessa. Suhteellisen kosteuden muuttuessa 20 %:sta 80 %:een tiekuormalla ajetuissa testeissä massan lisäys oli noin 10 %, kun taas kuormitetun ajon testissä massan lisäys oli miltei 40% (kuva 2). Vastavaat sulfaattipitoisuudet virtuaali-impaktorinäytteissä olivat tiekuormalla noin 1 % ja kuormitetussa ajossa noin 25 %. Hiukkasten hygroskooppisuusominaisuudet vaikuttavat siihen, millaisia tuloksia eri mittalaitteilla saadaan hiukkaskokojakaumaa määritettäessä. Suhteellinen kosteus eri ajo-olosuhteita ja laimennussuhteita käytettäessä on otettava huomioon mittalaitteiden tuloksia vertailtaessa.



Kuva 2. EURO-polttoainetta käytettäessä hiukkasten hygroskooppisuus lisääntyy kuormitetussa ajossa.

3.2 Menetelmät hiilimäärityksiä varten

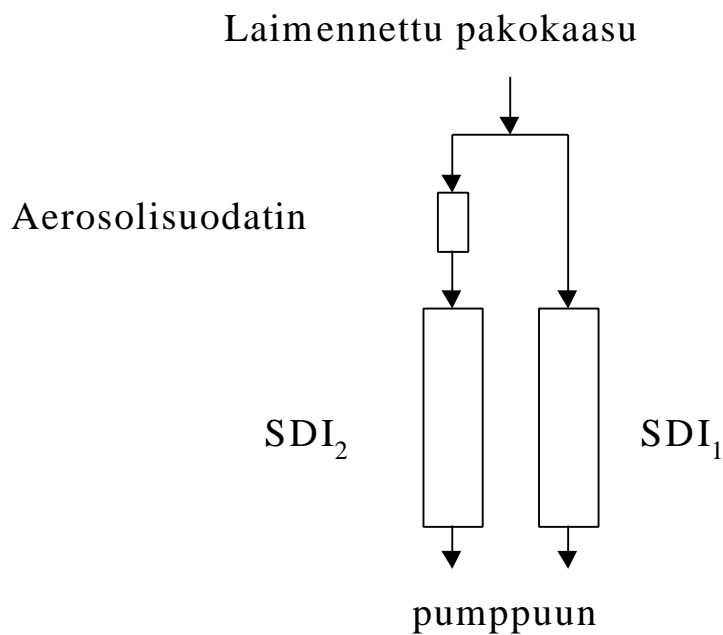
Hiilen määrittämiseksi pakokaasuista rakennettiin ja testattiin neljä erilaista järjestelmää. Yksinkertaisin oli menetelmä, jossa virtuaali-impaktoria (VI) käyttäen näyte kerättiin kahdeksi hiukkaskoon mukaan jaetuksi osanäytteeksi (aerodynaaminen halkaisija alle 1.3 µm ja yli 1.3 µm). Näyte kerättiin kvartsisuodattimelle, josta termis-optisella menetelmällä määritettiin mustan hiilen (BC) ja orgaanisen hiilen (OC) massapitoisuus. Toisessa näytteenottoon perustuvassa menetelmässä hiukkaset kerättiin kvartsisuodatinalustoille impaktoimalla. Laite (SDI=small deposit area impactor) jakaa hiukkaset 12 osanäytteeseen hiukkaskokoalueella 45 nm – 8.5 µm. Näytteet analysoitiin termis-optisella menetelmällä. SDI-mittauksen perusteella voidaan määrittää pakokaasuhiukkasten hiukkaskokojakauma. Kaksi muuta hankkeessa kehitettyä menetelmää pystyivät mittaamaan mustan hiilen pitoisuutta tai hiukkaskokojakaumaa suoraan laimennetusta pakokaasusta. Ilmaisimena mustalle hiilelle toimi etalometri. Etalometrilla tehtiin mittauksia, joissa tavoitteena oli mustan hiilen esiintymisen reaaliaikainen mittaus. Erityisen kiinnostavaa tällainen mittaus on transient-testeissä. Etalometri toimi mustan hiilen ilmaisimena myös järjestelmässä, jossa differentiaalisella liikkuvuusanalysointilaitteella pakokaasuhiukkasista valittiin kapea hiukkaskokoalue, jonka mustan hiilen pitoisuus mitattiin.

3.3 Virtuaali-impaktorimittaukset

Näytteitä kerättiin kahdella virtuaali-impaktorilla. Toisessa näyte kerättiin kvartsi- ja toisessa PTFE- (teflon) suodattimelle. Kvartsisuodattimelta analysoitiin BC ja OC termisoptisella hiilianalyssaattorilla. PTFE-suodatinnäytteet punnittiin hiukkasten massapitoisuusmäärittystä varten. Sekä kvartsi- että teflonsuodattimen jälkeen näyteilma imettiin kvartsisuodattimen läpi. Jälkimmäinen suodatin analysoitiin termisoptisesti. Tätä analyysitulosta käytettiin arvioitaessa ensimmäiselle suodattimelle kertyneen kaasumaisen orgaanisen hiilen määrää (ns. back-up-korjaus).

3.4 SDI-impaktorimittaukset

Näytteet kerättiin kvartsisuodattimista leikatuille näytealustoille. Analysointi tapahtui termisoptisella hiilianalyssaattorilla. Mittauksissa käytettiin kahta SDI-impaktoria rinnakkain kuvan 3 mukaisesti. SDI₁-impaktorista analysoitiin hiukkasten EC/OC-pitoisuudet. Esisuodattamalla SDI₂-impaktorista hiukkaset pois, saadaan kullekin impaktoriasteelle arvio kaasumaisen orgaanisen aineen määrästä (back up -korjaus).

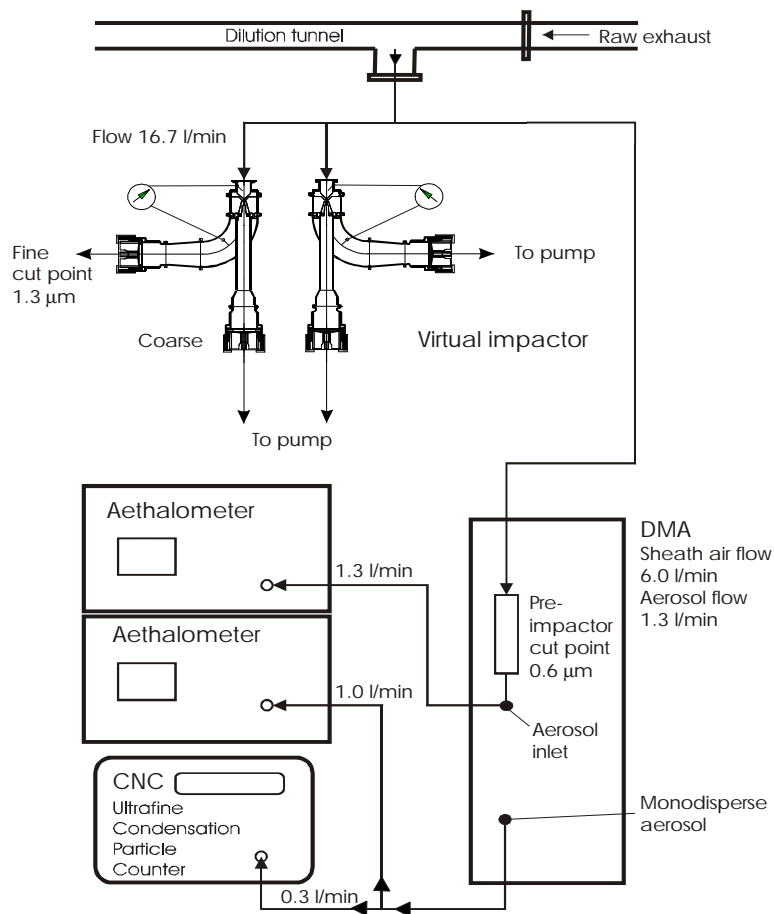


Kuva 3. Orgaanisen ja mustan hiilen hiukkaskokojakauman mittaamiseen rakennettu koejärjestely.

3.5 DMA-etalometri-laitteisto

Ilmatieteen laitoksella kehitetyllä DMA-etalometri-laitteistolla voidaan mustan hiilen massakokojakauma mitata reaaliajassa laimennetusta pakokaasusta. Laitteiston, joka koostuu

DMA:sta, etalometrillä ja CPC:stä, toimintaperiaate on seuraava (kuva 4). Laimennettu polydispersiivinen pakokaasu-aerosoli johdetaan ensin esi-impaktorin läpi, joka poistaa näytteestä hiukkaskooltaan yli $0.6 \mu\text{m}$:n hiukkaset. Tämän jälkeen näytevirtaus jaetaan kahteen osaan. Toinen osa johdetaan etalometrille, joka toimii referenssilaitteena ja mittaa mustan hiilen kokonaispitoisuutta. Toinen osa johdetaan DMA:lle, joka erottelee näytevirtauksesta haluttua hiukkaskokoa sisältävän aerosolifraktion. DMA:sta lähtevä monodispersiivinen aerosoli johdetaan CPC:lle ja toiselle etalometrille. Muuttamalla DMA:n jännitettä portaittain, voidaan mustan hiilen pitoisuus mitata etalometrillä hiukkaskoon funktiona.



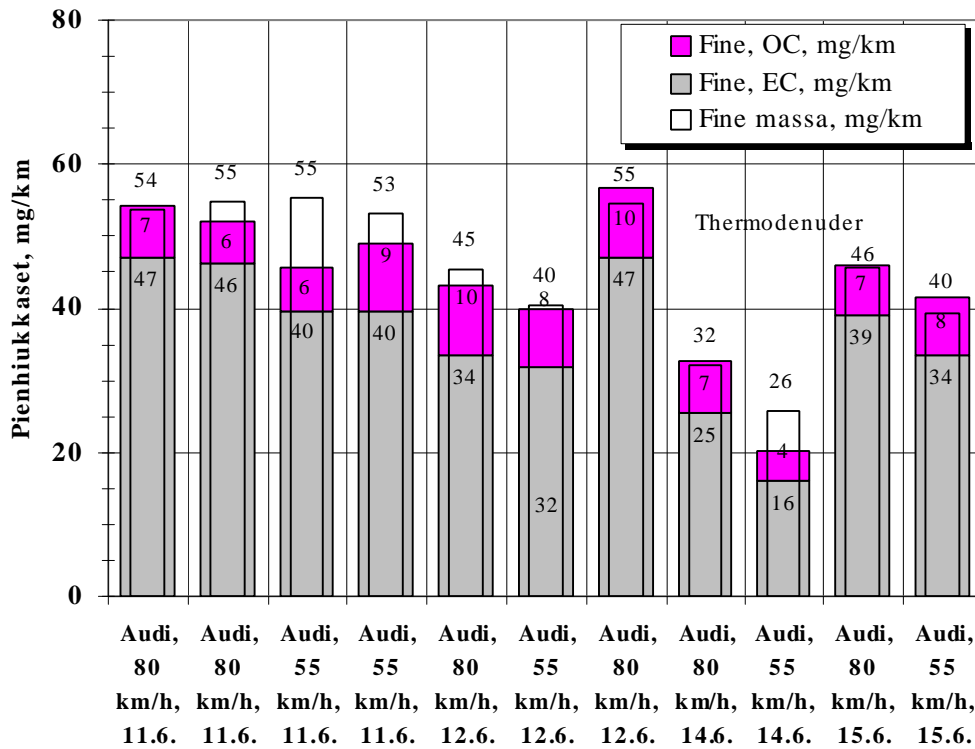
Kuva 4. Mustan hiilen reaaliaikainen massakokojakauman mittausmenetelmä.

4. TULOKSET

4.1 Hiilipitoisuudet Audi A4 1.9 TDI dieselautille

Audille tehtiin virtuaali-impaktorimenetelmää käyttäen mittauksia minilaimennustunnelista laimennussuhteilla 20 ja noin 55. Kuvassa 5 esitetään pienten hiukkasten $<1.3 \mu\text{m}$ sisältämä epäorgaanisen hiilen ja orgaanisen hiilen massapitoisuus.

Orgaaninen hiili on laskettu käyttämällä VI-impaktorin PTFE-suodattimen backup-korjausta. Kuvassa on esitetty myös pienhiukkasten punnittu massapitoisuus. Termodenuderia testattiin vain muutamassa kokeessa. Näiden alustavien tulosten perusteella denuder ei juurikaan poista orgaanista hiiltä, mutta häviöt epäorgaanisen hiilen osalta ovat merkittäviä (30-50 %).

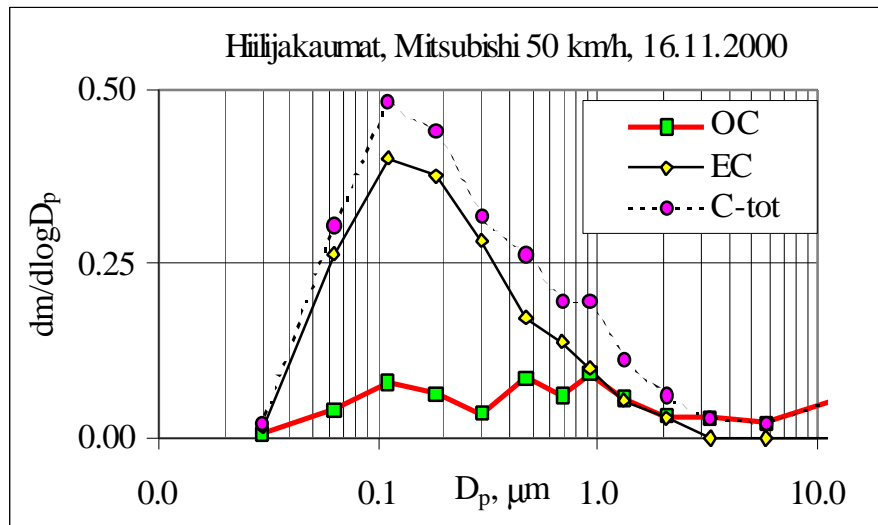


Kuva 5. Pienhiukkasten <math>< 1.3 \mu\text{m}</math> massapitoisuus sekä epäorgaanisen hiilen (EC) ja orgaanisen hiilen (OC) pitoisuus.

4.2 Hiilen massakokojakauma

Orgaanisen ja mustan hiilen massakokojakauma mitattiin SDI-impaktorilla (kuva 6).

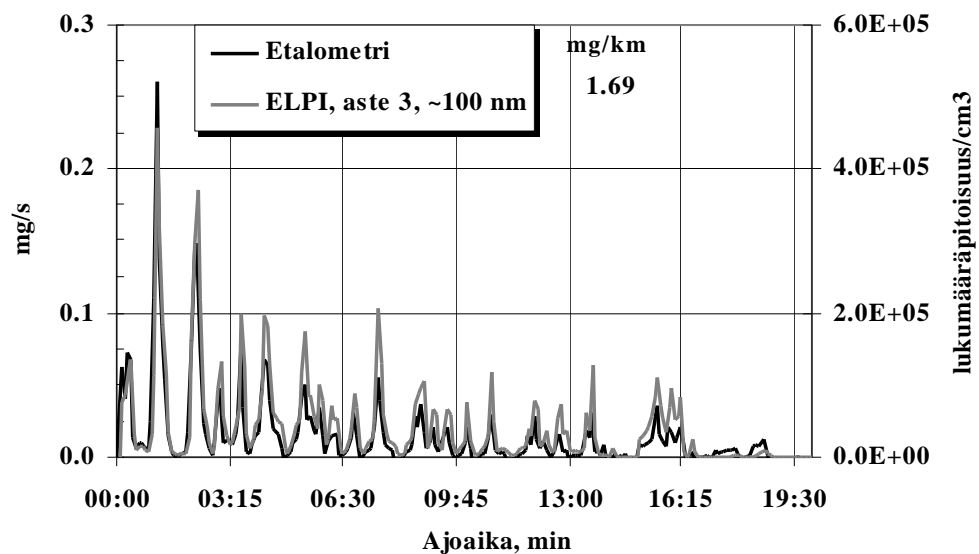
Toisin kuin virtuaali-impaktorissa, SDI-impaktorissa aerosolinäyte ei jakaudu tasaisesti suodattimen pinnalle, vaan näyte on pistemäisinä täplinä keräysalustalla. Tarkka EC:n ja OC:n erottaminen termisoptisessa menetelmässä vaatii pyroloituneen OC:n oikean määrityksen. Näytteen epätasainen kertyminen suodattimen pinnalle vaikeuttaa pyrolyysikorjauksen tekoa SDI-keräyksissä. SDI-menetelmällä saadaan kokonaishiilen massakokojakauma määritetyksi hyvin, mutta pyrolyysikorjauksen vaikeudesta johtuen OC/BC-suhteen erottelu voi olla epätarkka.



Kuva 6. SDI-impaktorilla mitatut massakokojakaumat, Mitsubishi Carisma 50 km/h. Koe 6228.

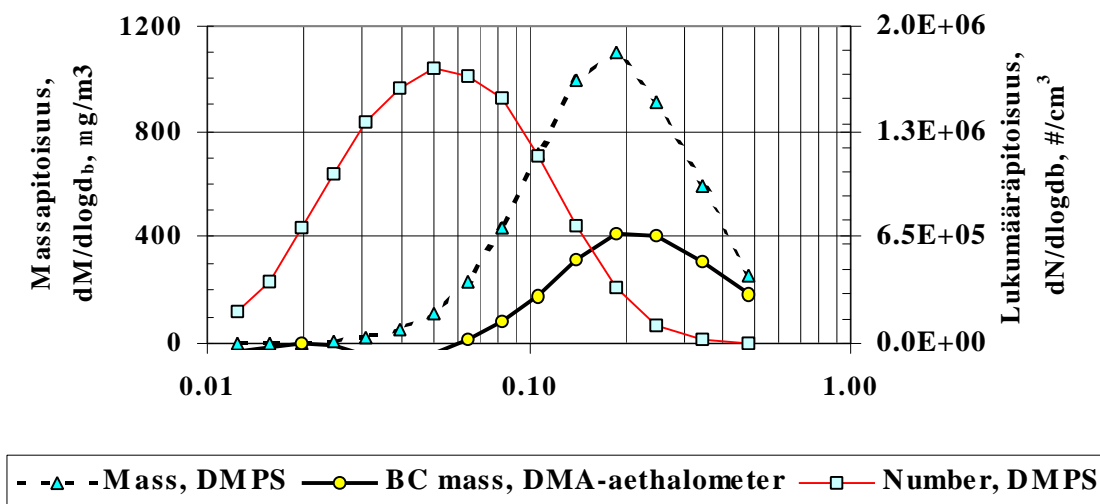
4.3 Mustan hiilen suora mittaus laimennetusta pakokaasusta

Sekä moottoreita että polttoaineita vertailtaessa suoran reaaliaikaisen mittauksen etuna on niiden antama informaatio erilaisista ajotilanteista. Esimerkkinä tällaisesta on VW Lupo 1.4 FSI bensiinikäyttöisen auton ECE/EUDC- testi (kuva 7). Syklitestissä on mitattu etalometrillä hetkellistä mustan hiilen pitoisuutta. Tulosta on kuvassa verrattu sähköisen alipaineimpaktorin (ELPI) asteen 3 (hiukkasten aerodynaaminen halkaisija 100-160 nm) lukumääräpitoisuuteen. Yhteensopivuus on erittäin hyvä. Korrelaatio muiden ELPI:n asteiden kanssa on huonompi. Tästä tiedosta saadaan arvio mustan hiilen hiukkaskokojakaumalle.



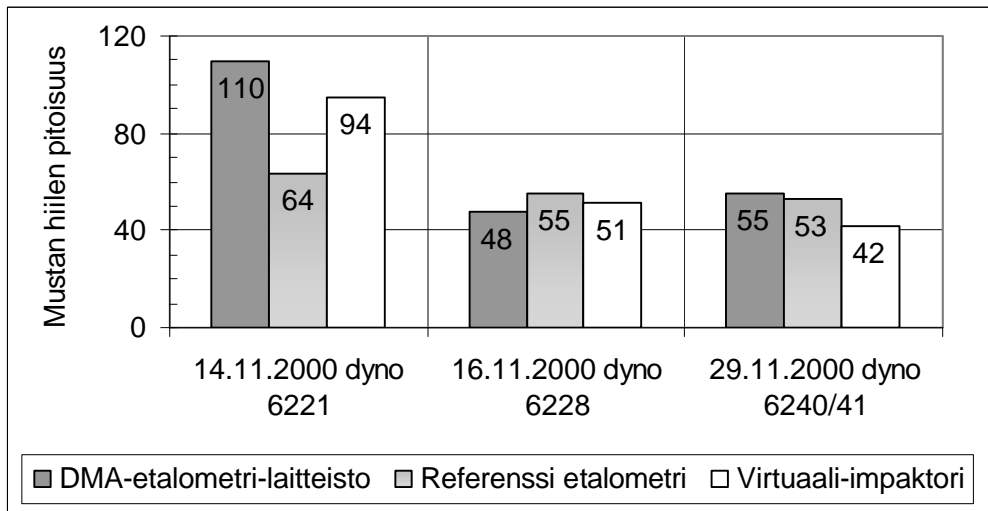
Kuva 7. Hetkellisiä mustan hiilen ja lukumääräpitoisuuksia ECE/EUDC-testistä.

Tässä hankkeessa kehitetyllä menetelmällä mitattiin mustan hiilen hiukkaskokojakauma myös suoraan laimennetusta pakokaasusta. Kuvassa 8 on esimerkki DMA-etalometri-laitteistolla mitatusta mustan hiilen massakokojakaumasta ja DMPS-menetelmällä mitatusta hiukkasten massakokojakaumasta. DMPS-menetelmässä on hiukkasten tiheytenä käytetty arvoa 1.0 g/cm^3 . Eri menetelmillä mitatut massajakaumat poikkeavat toisistaan: DMPS-menetelmällä mitattu massa on noin kolme kertaa suurempi kuin DMA-etalometri-laitteistolla mitattu massa. Tätä eroa voidaan selittää kahdella tekijällä: 1) hiukkasten tiheys voi olla pienempi kuin 1.0 g/cm^3 , mikä pienentäisi DMPS:llä laskettua massapitoisuutta ja massa lähenisi DMA-etalometri-laitteistolla mitattua massaa. 2) DMPS-menetelmää käytettäessä saadaan mittaustuloksista lasketuksi kokonaismassapitoisuus, kun taas DMA-etalometri-laitteisto mittaa pelkästään mustan hiilen pitoisuutta. Tällöin DMA-etalometri-laitteistolla mitatusta jakaumasta ja massasta puuttuu orgaanisen hiilen osuus, mikä puolestaan kasvattaa eri menetelmillä mitattujen massojen eroa.



Kuva 8. Massa- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ja lukumääräkokojakaumat (/cm^3) eri luokittelumenetelmillä .

DMA-etalometri-laitteiston todettiin toimivan hyvin, kun mustan hiilen pitoisuus pakokaasunäytteessä oli riittävän korkea ($\geq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja pysyi lähes vakiona vähintään 10 minuuttia. Kuvassa 9 on esitetty DMA-etalometri-laitteistolla ja referenssilaitteilla (etalometri ja VI) mitattuja mustan hiilen pitoisuuksia (testiautona Mitsubishi Carisma). Eri menetelmillä mitatut mustan hiilen pitoisuudet vastaavat toisiaan hyvin.



Kuva 9. Mustan hiilen pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) eri menetelmillä mitattuna. Testiautoa, Mitsubishi Carismaa, ajettiin vakionopeutta 50 km/h.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Ilmatieteen laitoksen tutkimusosuus tässä hankkeessa on tuottanut useita uusia mittausten menetelmiä, joilla voidaan tutkia hiukkasten ominaisuuksia laimennetusta pakokaasusta. Menetelmiä on testattu useissa erilaisissa mittaustilanteissa alustadynamometrillä. Hiilen määrittämiseksi on ollut käytössä mittaustavoiltaan toisistaan poikkeavia menetelmiä. Eri menetelmillä on päästy hyvään yhteensopivuuteen, joten niillä voidaan määrittää hiilipitoisuuksia kvantitatiivisella tarkkuudella.

