

J. CZERWINSKI*
J.-L. PÉTERMANN
A. ULRICH
G. MUELLER
A. WICHSER

Emisja cząstek stałych z silnika TDI z różnymi olejami smarującymi

Wzrost zainteresowania skutkami wdychania drobnych i ultradrobnych cząstek stałych (nanocząstek) pochodzących z silników spalinowych spowodował w ostatnim czasie szybki rozwój technologii filtrowania cząstek (DPF) w silnikach wysokoprężnych. W tym kontekście bardzo istotnym wskaźnikiem jest nieodwracalne zatykanie filtra DPF niepalnymi popiołami. Jakość oleju smarującego, a szczególnie zawartość w nim popiołów, w określony sposób oddziałuje na długość okresu pomiędzy kolejnymi regeneracjami tych filtrów.

Przedstawione studium omawia badania wpływu różnych olejów smarujących na rozkład wymiarów i mas cząstek stałych. Badania prowadzono na nowoczesnym silniku wysokoprężnym pozbawionym filtra cząstek stałych.

Zasadniczym celem badań było określenie, w jaki sposób różne oleje smarujące oddziałują na emisję cząstek stałych i udział olejów w całkowitej emisji tych cząstek.

Ponadto, dyskutowane są uzyskane wstępne wyniki. Porównanie specjalnie przygotowanego oleju z olejem normalnym powinno umożliwić określenie udziału oleju w tworzeniu cząstek stałych.

Zostało wykazane, że oprócz siarki również skład oleju (np. udział dodatków uszlachetniających) ma swój udział w emisji cząstek stałych.

Słowa kluczowe: emisja, cząstki stałe PM, silnik o ZS, olej smarujący, filtr cząstek stałych

Particle emissions of a TDI-engine with different lubrication oils

Due to increasing concern about health effects of fine and ultra-fine particles (nanoparticles) from combustion engines, the diesel particle filter technology (DPF) was extensively introduced to heavy duty and passenger cars in the last years. In this respect, a very important parameter is the irreversible plugging of the DPF with non-combustible ashes. The quality of lubrication oil, especially the ash content has a certain influence on regeneration intervals of diesel particle filters.

In the present study, the effects of different lubrication oils on particle mass and nano-particle size distribution were investigated. The test engine was a modern diesel engine without particle filter system.

A main goal was to find out, how different lubrication oils influence the particulate emissions and the contribution of oil to total particle emissions.

Moreover, first results of a tracing study will be discussed. The comparison of a non-doped lubrication oil with a doped oil should enlighten the contribution of the oil to the particle formation.

It has been shown that beside sulphur content the particle emission is also effected by the composition (e.g. additive packages) of the oils.

Key words: emission, Particulate Mater PM, diesel engine, lubrication oil, Diesel Particle Filter DPF

Wstęp

Stwierdzono, że jakość i zużycie oleju smarującego stanowią ważny czynnik w technologii filtrów cząstek stałych w związku z podejmowanymi działaniami w Szwajcarii na rzecz wyposażania maszyn budowlanych i autobusów miejskich w filtry cząstek stałych (DPF) [1], [2], [3], [4]. Niska zawartość siarki i popiołów w oleju zmniejsza ilość nieusuwalnych osadów i wydłuża okresy pomiędzy kolejnymi regeneracjami filtrów. Jednakże, podstawową wadą jest tu negatywne oddziaływanie na trwałość oleju. Dlatego konieczna jest częstsza wymiana oleju.

Wpływ oleju smarującego jest wyraźny. W związku z tym ważnym zagadnieniem jest wpływ różnych olejów smarujących na emisję masową cząstek stałych i rozkład ich rozmiarów. Poprzednie opracowania laboratorium AFHB^{*)} doty-

Introduction

Quality and consumption of lubrication oil was recognized as an important factor for diesel particle filter technology (DPF) in the Swiss activities about retrofitting of construction machines and city busses with DPF systems [1][2][3][4]. Low ash and low sulphur contents diminish irreversible deposits and increase regeneration intervals of DPF's. However, a main disadvantage is a potential negative effect on oil durability. Therefore, oil exchanges are more often necessary.

Lubrication oil has a significant influence. Thus, the effects of different lubrication oils on particle mass and particle size distribution is of major interest. In previous studies of AFHB concerning VERT verification procedure of DPF's [2][3][6][7][8][9], on a Liebherr-engine for construction ma-

czące procedury weryfikacyjnej VERT**) technologii DPF [2], [3], [6], [7], [8], [9], prowadzonej na silniku Liebherr stosowanym w maszynach budowlanych pokazały, że zastosowanie różnych olejów smarujących spowodowało różny poziom emisji cząstek stałych. Wiadomo, że olej smarujący na głaz cylindrową jest źródłem powstawania cząstek stałych w trakcie spalania. Innym źródłem są przedmuchy, kierowane do powietrza zasysanego do silnika.

Zużycie oleju może wzrastać w wyniku możliwych strat oleju na prowadnicach zaworowych i w turbosprężarce.

Dlatego też konieczne są dalsze badania dotyczące cząstek stałych pochodzących od spalania oleju smarującego, aby wykazać, jak różne oleje wpływają na emisję cząstek stałych i jaki jest ich udział w całkowitej emisji.

Badania doświadczalne

Testy wykonano na trzech olejach smarujących firmy Lubrizol (Wlk. Brytania) w ramach popieranego przez Szwajcarskie Federalne Biuro Środowiska, Lasów i Krajobrazu (FOEFL) programu wyposażania autobusów miejskich w mieście Biel i w kantonie Berno w filtry cząstek stałych [5]. Dodatkowo zbadano jeszcze wpływ trzech innych olejów.

W celu przebadania znacznika testy powtórzone używając dwóch olejów smarujących z dodatkami uszlachetniającymi zawierających mieszaninę Pb, Cd, Ba oraz Sb. Olejowy roztwór tych składników dodawano do oleju smarującego w stosunku 1:58.

W omawianych badaniach emisji nanocząstek użyto nowoczesnego silnika VW TDI 1.9 dm³. Na rysunku 1 pokazano zastosowany w laboratorium pomiarowym silnik wraz z punktami poboru próbek i tunelem częściowego rozcieńczenia spalin.

Silnik badawczy

Producent:	Volkswagen AG
Typ:	AJM
Poj. skokowa:	1 896 cm ³
Prędkość obrotowa nom.:	4 000 obr/min
Moc nomin.:	85 kW
Konstrukcja:	rzędowy, 4 cylindrowy
Stopień sprężania:	18
Objętość oleju:	4,5 dm ³
Spalanie:	wtrysk bezpośredni
System wtryskowy:	pompowtryskiwacze
Doładowanie:	turbosprężarka o zmiennej geometrii
Katalizator:	utleniający
Rok produkcji:	1999

Paliwo

We wszystkich testach stosowano olej napędowy o ultra niskiej zawartości siarki (ULSD) (S < 10 ppm). Zgodnie z normą SN EN 590 [10], we wszystkich testach zostały utrzymane następujące parametry paliwa:

chines, it was already observed that different lubrication oils provoke different particle emissions. It is known that oil lubricating cylinder walls is a particle source in combustion. Another effect is the blow-by, which is recirculated to the intake air of the engine.

Also possible oil losses along the intake valve shafts and in the turbocharger can increase oil consumption.

Therefore further investigation on oil related particle generation are necessary to investigate how different lubrication oils influence the particulate emissions and the amount of oil contribution to total particle emissions.

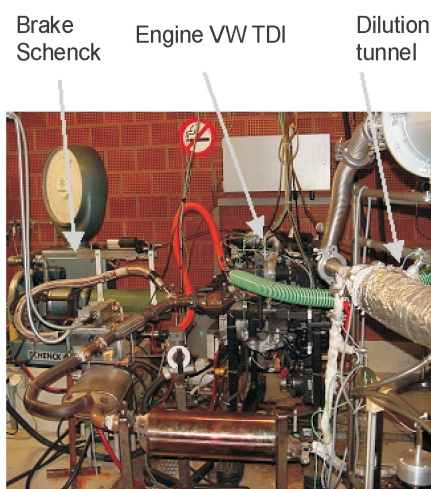
Experimental

Tests were performed with three commercial oils from

Lubrizol (GB) within the bus retrofitting projects of city of Biel and Canton Bern which were supported by the Swiss Federal Office of Environment Forests and Landscape (FOEFL). [5] Additionally the effect of three further oils was investigated.

For the tracer study the tests were repeated with two doped lubrication oils containing a mixture of the elements Pb, Cd, Ba and Sb. The oil-based solution was added in a 1:58 ratio to the lubrication oil.

In this study a modern VW TDI 1.9 L engine was used for the nano-particle investigations. Fig. 1 shows the engine used in the measuring laboratory with the sampling points and the partial flow dilution tunnel.



Rys. 1. Schemat pomiarowy silnika VW TDI

Fig. 1. VW TDI engine at the test stand

Test-Engine

Manufacturer:	VW
Type:	AJM
Displacement:	1 896 cm ³
Rated RPM:	4 000 rpm
Rated power:	85 kW
Model:	4 cylinder R
Compression ratio:	18 : 1
Oil capacity:	4.5 dm ³
Combustion process:	direct injection
Injection system:	unit injectors
Supercharging:	Turbocharger with vario turbine
Emission control:	oxidation catalyst
Model year:	1999

Fuel

Greenenergy ultra low sulphur (ULSD) Diesel fuel (S < 10 ppm) was used for all tests.

The following standard parameters according to SN EN 590, [10] were used for all tests:

Density (at 15°C):	0.820–0.835 g/ml
Viscosity (at 20°C):	2.0–4.5 mm ² /s
Flame point:	min 60°C

Gęstość (w 15°C):	0,820–0,835 g/ml
Lepkość (w 20°C):	2,0–4,5 mm ² /s
Temp. zapłonu:	min 60°C
Temp. odparowania:	max –32°C
Temp. zatkania filtra:	max. –32°C
Koks:	(liczba Conradsona przy 10% pozostałości w teście): max. 0,05 g/100 g
Popiół:	0,003 g/100 g
Siarka:	max. 0,0010 g/100 g
Indeks cetanowy:	min. 52–54

Aparatura pomiarowa

Schemat aparatury pomiarowej pokazano na rys. 2. Do pomiarów emisji składników toksycznych zastosowano następującą aparaturę pomiarową:

Składniki lotne:

- urządzenie pomiarowe firmy Horiba typu PIR-2000 do pomiaru CO₂, CO, HC_{IR},
- analizator firmy Beckmann typu CLD model 955 do pomiaru NO, NO_x,
- analizator firmy Ratfish typu FID RS 5 do pomiaru HC_{FID}

Pomiar cząstek stałych:

- Próbkowanie i rozcieńczanie: tunel częściowego rozcieńczania Matter-Eng. / METAS
- Metoda wagowa: temperatura filtra ≤ 52 °C, dokładność podziałki ± 1 mg, kondycjonowanie: 8. 24 h (20°C, wilgotność względna 50%).

Analiza liczby i rozmiarów cząstek:

Do pomiarów rozkładu wymiarów cząstek i określenia ich koncentracji jako głównego celu badań użyto następującej aparatury:

- SMPS – *Scanning Mobility Particle Sizer*, TSI (DMA TSI 3071, CPC TSI 3025 A),
- NanoMet – System składający się z: PAS – czujnika fotoelektrycznego aerosolu (Eco Chem PAS 2000), DC – czujnika *Diffusion Charging Sensor* (Matter Eng. LQ1-DC), MD19 regulowanego mini-rozcieńczacza (Matter Eng. MD19-2E).

Obecność nanocząstek określana była w ustalonych warunkach pracy silnika, każdorazowo przed i za katalizatorem utleniającym, przez włączenie urządzenia do poboru gorących próbek NanoMet.

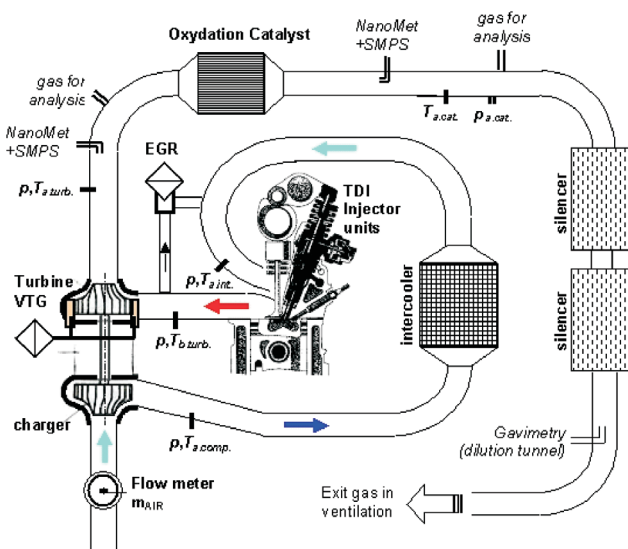
Oznaczanie pierwiastków

Różnicowa analiza pierwiastków wykonana została w Laboratorium Analiz Nieorganicznych EMPA. Badany aerozol spalin zebrany na filtrze z włókna kwarcowego (Munktell and Pallflex) został poddany działaniu mieszaniny kwasów za pomocą urządzenia 1200 Mega – *High Performance Microwave Digestion Unit* (MSL GmbH). Wielokrotne pomiary prowadzone były na pobranych wycinkach filtra. Szczegółowy opis procedury mineralizacji można znaleźć w pracach [10], [12], [13]. Do przygotowania próbki i określenia warunków pomiaru wykorzystywano tylko kwasy o jakości super- i ultraczystej (firmy Merck) oraz wodę wysokiej czystości (18,2 MW cm), przygotowaną w systemie Milli-Q Gradient

Cloud point:	max –32°C
Filtering limit:	CFPP max. –32°C
Coke residue:	(Conradson at 10% test residue): max. 0.05 g/100 g
Ash:	0,003 g/100 g
Sulphur: max.	0.0010 g/100 g
Cetane index (determined):	min. 52–54

Measuring Equipment

The schematic of measuring set-up is shown in Figure 2. The following test equipment was used for the measurements of exhaust gas emission:



Rys. 2. Schemat pomiarowy silnika VW TDI

Fig. 2. VW TDI engine measuring set-up

Volatile components:

- Horiba exhaust gas measurement devices: Type PIR-2000 for CO₂, CO, HC_{IR},
- Beckmann Analyzer CLD Model 955 for NO, NO_x,
- Ratfish FID RS 5 for HCFID.

Measurement of particulate mass emissions:

- Sampling and dilution: partial flow dilution tunnel Matter-Eng. / METAS,
- Gravimetry: Filter temperature: ≤ 52°C, accuracy of the scale ± 1 mg, conditioning: 8. 24 h (20°C, rel. humidity 50%).

Particle Counts & Size Analysis:

As one of the principal objectives of the investigations, the measurements of particle size distributions and count concentrations were performed using:

- SMPS – *Scanning Mobility Particle Sizer*, TSI (DMA TSI 3071, CPC TSI 3025 A),
- NanoMet – System consisting of: PAS – Photoelectric Aerosol, Sensor (Eco Chem PAS 2000), DC – Diffusion Charging Sensor (Matter Eng. LQ1-DC), MD19 tuneable mini-diluter (Matter Eng. MD19-2E).

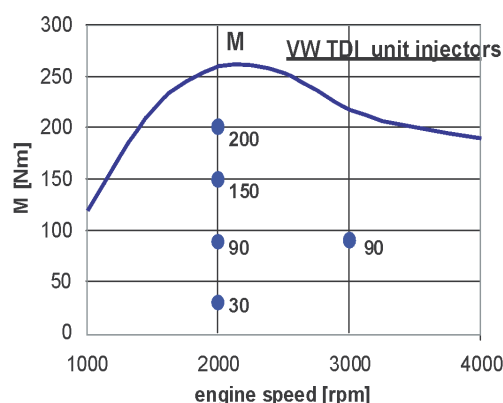
The nanoparticles were determined at stationary engine operating conditions, each time before and after oxidation catalyst by switching the hot sampling device of NanoMet.

A10 (Millipore). Wzorce przygotowano na podstawie standardów jedno- i wielopierwiastkowych jakości ICP (Merck and Alfa Aesar). Spektrometry użyte do określania wytrawionych roztworów wodnych były spektrometrami masowymi kwadropolowego sprzężenia indukcyjnego plazmy (q-ICP-MS) ELAN 6000 (Perkin Elmer/Sciex) oraz wycinka pola magnetycznego wysokiej rozdzielczości ICP-MS ELEMENT II (ThermoFinnigan) pracującymi w standardzie gorącej plazmy.

Oznaczanie pierwiastków w próbkach spalin silników wysokoprężnych wykonano spektrometrem o promieniowej indukcyjnej optycznej emisji plazmy (ICP-OES) VistaPro (Varian). Zawartość chloru i siarki wyznaczono bezpośrednio za pomocą spektrometru Philips PW-1400 do określania długości fali rozproszonej fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF).

Procedury badawcze

Wszystkie oleje były badane w ustalonych warunkach pracy rozgrzanego silnika w 5 punktach pomiarowych, rys. 3.



Rys. 3. Punkty pracy silnika w teście badawczym

Fig. 3. Engine operating points in the test program

Przed wymianą oleju, silnik bez filtra był płukany świeżym olejem. Następnie silnik pracował przez ok. 15 minut, po czym po zalaniu nowym olejem, instalowany był nowy filtr oleju.

W celu określenia rozkładu cząstek stałych wykonywano pomiary za pomocą SMPS i każdorazowo dokonywano trzykrotnego skanowania o całkowitym czasie trwania 450 s. Równocześnie rejestrowano sygnały zbierane przez urządzenie NanoMet.

W metodzie wagowej czas poboru próbki na filtrach zależał od punktu pracy silnika i zawierał się w granicach 10 do 40 minut, tak aby uzyskać co najmniej 1 mg badanej masy z filtra do dalszej analizy.

Oleje i znacznik

Oleje

Dane charakterystyczne olejów poddanych analizie zestawiono w tabelicy 1.

Użyto różnych zestawów dodatków uszlachetniających by spełnić różnorakie wymagania. Jedynie olej syntetyczny C był pozbawiony dodatków i mógł być używany w silniku tylko kilka godzin. Olej ten jest olejem badawczym, niedo-

Elemental determinations

Differential elemental analysis was performed at EMPA Inorganic Analytical Laboratory. The emission aerosols sampled on quartz fibre filters (Munktell and Pallflex) were digested in acid mixtures using a 1200 Mega – High Performance Microwave Digestion Unit (MSL GmbH). Multiple determinations have been carried out on punched filter segments. A detailed description of the digestion procedure can be found in [10][12][13]. Only suprapure and ultrapure quality acids (Merck) and high-purity water (18.2 MW cm), prepared by a Milli-Q Gradient A10 System (Millipore) were used for sample and standard preparation. Standards were prepared from single and multi-element standards all in ICP-quality (Merck and Alfa Aesar). The spectrometers used for determinations of the aqueous digestion solutions were a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (q-ICP-MS) ELAN 6000 (Perkin Elmer/Sciex) and a high resolution magnetic sector field ICP-MS ELEMENT II (ThermoFinnigan) both operated under standard hot plasma conditions.

Elemental determinations in diesel samples have been performed with a radial inductively plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) VistaPro (Varian). Chlorine and sulphur were directly determined using a Philips PW-1400 wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer (WD-XRF).

Procedures of Investigation

All oils were investigated at steady state warm operation condition of the engine, at 5 operating points, Fig. 3.

Before change to another oil type the new oil was used to purge the engine without oil filter. The engine was operated for approx. 15 min. With the second definitive new oil filling a new oil filter was applied.

For particle size distribution measurements using SMPS always 3 scans with a total duration of 450 s were performed. In the same time the NanoMet signals were registered.

The particle sampling time on filters for gravimetry depended on the engine operating point and varied between 10 and 40 min, with the scope to obtain at least 1 mg of particle mass per filter for further analysis.

Oils and Tracing

Oils

The characteristics of the investigated lubrication oils are summarized in Table 1.

Different packages of additives are used to enable the lubricants to fulfil the various requirements.

Only the synthetic oil C was additive-free and could be used in the engine only for some hours. The oil C is a research oil, which is not commercially available and consists of a mixture of paraffin hydrocarbons between C12 and C26.

Additives protect the oil (antioxidants, antifoam) as well as the engine (anticorrosive, anti-wear) and control the long-life quality of the oil (detergent, dispersive, viscosity index, etc.).

The additive packages are a major source of elements, which generate the irreversible ashes in the DPF; ashes con-

Tab. 1. Właściwości badanych olejów smarnych
Table 1. Characteristics of the studied lubrication oils

Property	Unit	Oil A 5W30	Oil B 15W40	Oil C
Viscosity kin 40°C	[mm ² /s]	70.57	108.9	94.92
Viscosity kin 100° C	[mm ² /s]	11.6	14	13.45
Viscosity index	[-]	159	135	142
Density @ 15°C ou 20°C	[g/ml]	0.8617	0.885	0.8392
Total Base Number	[mg KOH/g]		11.1	0.55
Pourpoint	[°C]	-54	-27	-54
Sulphated ash	[%]	1.52		
Sulfur	[%]	0.42	0.73	0.0005
Mg	[%]	0.04	0.0422	
Zn	[%]	0.14	0.1572	
Ca	[%]	0.33	0.3655	
P	[%]	0.13	0.1433	
Mo	[%]		0.0116	

Property	Unit	Oil D 15W40	Oil E 15W40	Oil F 5W30
Viscosity kin 40°C	[mm ² /s]	104.8	-	69.76
Viscosity kin 100° C	[mm ² /s]	14.22	13.98	11.8
Viscosity index	[-]	139	-	166
Density @ 15°C ou 20°C	[g/ml]	-	-	-
Total Base Number	[mg KOH/g]	13.5	8.4	5
Sulphated ash	[%]	1.8	1.077	0.47
Sulfur	[%]	0.65	0.336	0.2
Mg	[%]	0.001	0.001	0.022
Zn	[%]	0.127	0.12	0.105
Ca	[%]	0.473	0.263	0.06
P	[%]	0.116	0.111	0.095

stepnym w handlu i stanowi mieszaninę węglowodorów parafinowych z zakresu między C12 a C26.

Dodatki chronią zarówno olej (antyutleniacze, dodatki przeciwpienne), jak i silnik (dodatki przeciwkorozyjne i przeciwzużyciowe) i zapewniają długi okres eksploatacji (detergenty, dyspergatory, wskaźnik lepkości itd).

Zestaw dodatków uszlachetniających stanowi główne źródło pierwiastków, które tworzą nieodwracalne popioły w filtrze cząstek stałych (DPF) składające się zasadniczo z siarczanów, fosforanów i tlenków Ca, Mg i Zn [14][15].

Zmniejszenie w oleju zawartości związków tworzących popioły bez pogorszenia jego charakterystyki i trwałości stanowi trudną do uzyskania równowagę pomiędzy przeciwnymi wymaganiami, co jest charakterystyczne dla technologii DPF.

Badanie znacznika

Badanie znacznika wykonano w celu określenia, w jakim stopniu olej smarujący wpływa na tworzenie cząstek. Zastosowano dwa typy oleju, olej D 6500^{*)} 15W40 oraz olej F 2000 5W30, o różnych liczbach zasadowych i różnej zawartości siarki (tab. 1). Najpierw wykonano testy z olejami oryginalnymi a następnie je powtórzone używając olejów uszlachetnionych.

Znacznik był dodawany do oleju w stosunku objętościowym 1:58. Zawierał on 1250 ppm ołowiu (Pb), 1250 ppm kadmu (Cd), 1250 ppm baru (Ba) oraz 1250 ppm antymonu (Sb). Wybrano dwa pierwiastki, które dążą do tworzenia związków łatwo odparowujących (Cd i Sb) oraz dwa pierwiastki, które nie wykazują takiej skłonności (Ba, Pb). Obecność tych pierwiastków w układzie (silnik, olej, paliwo) została dodatkowo wzięta pod uwagę.

Wyniki

Katalizator

Rysunek 4 pokazuje charakterystyczne przebiegi zawartości składników spalin przy stałej prędkości obrotowej 2000 obr/min, dla jednego z badanych olejów:

– W wyniku przemiany w katalizatorze utleniającym zmniejszyła się zawartość CO.

sisting mostly of sulphates, phosphates and oxides of Ca, Mg and Zn [14][15].

Lowering the ash content of the lubrication oil without deteriorating the oil characteristics and durability is a difficult balance between the contradictory exigencies, which is a challenge joined with DPF technology.

Tracer Study

The tracer study was performed to investigate how much the generation of particles is influenced by the lubrication oil. Two oils, oil D 6500^{*)} 15W40 and oil F 2000 5W30, with different TBN and different S-content (Tab. 1) were applied. First, the tests were performed with the original oils. Secondly the tests were repeated with the doped oils.

The tracer was dosed with the tracer:oil volume ratio of 1:58. The tracer contained 1250 ppm lead Pb, 1250 ppm cadmium Cd, 1250 ppm barium Ba and 1250 ppm antimony Sb. Two elements which tend to form volatile compounds (Cd and Sb) as well as two elements which are known to show no such tendency (Ba, Pb) were selected. Additionally the omnipresence of the elements in the system (engine, oil, fuel) was taken into account.

Results

Catalyst

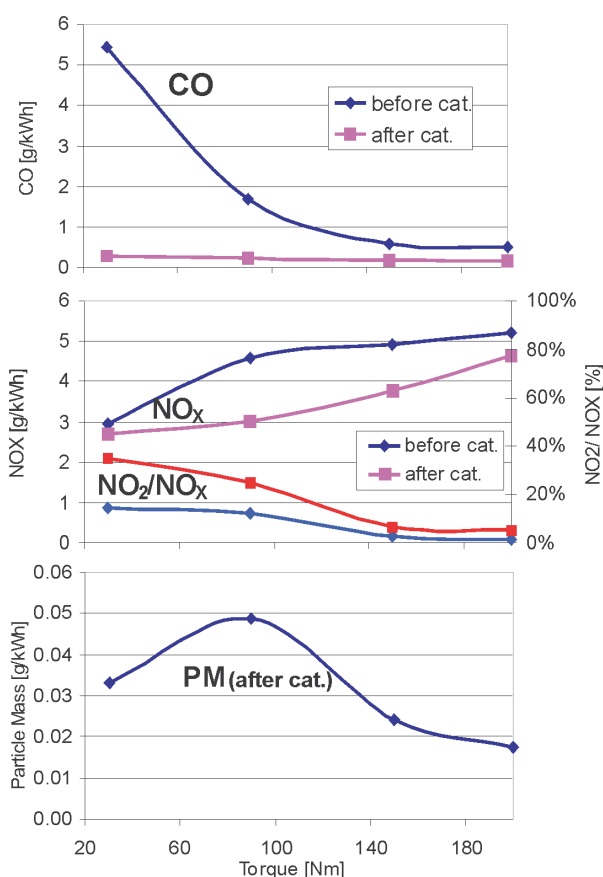
Figure 4 illustrates some typical plots of exhaust gas components at constant speed, 2000 rpm, with one of the investigated oils:

- CO is reduced due to the conversion in the oxidation catalyst.
- The reduction of NO_x in the catalyst is only the artefact of the cold measurement, where the higher NO₂-share after the catalyst is more absorbed in the condensation water provoking more NO_x-losses; the hot measurement with a supplementary drying of the sampled probe can by a major part solve this problem. This was investigated at AFHB in connection with the VERT certification procedures of DPF systems, [6] [16]. The NO/NO₂ conversion in the oxidation catalyst has been controversially focused in the last years. This conversion is of primary importance for the functionality of certain aftertreatment devices, like CRT,

*) użyte liczby pokazują zawartość siarki w oleju w ppm

*) the used numbers indicate ppm S in the oil

- Zmniejszenie zawartości NO_x w katalizatorze jest jedynie wynikiem zimnego pomiaru, w którym większa część NO_2 za katalizatorem zostaje zaabsorbowana w kondensującej wodzie powodując większy ubytek NO_x ; gorący pomiar z dodatkowym odwodnieniem próbki może usunąć ten problem. Takie badania prowadzono w AFHB w związku z realizacją procedur certyfikujących VERT układów DPF [6], [16]. Przemiana NO/NO_2 w katalizatorze utleniającym była w ostatnich latach źródłem kontrowersji. Ta przemiana ma pierwszorzędne znaczenie dla funkcjonalności urządzeń typu CRT, SCR, czy DPNR, lecz może powodować zwiększoną emisję NO_2 i większe wydzielanie składników toksycznych.
- Zawartość cząstek stałych wzrasta przy małym obciążeniu, ze względu na większy stopień recyrkulacji spalin, który maksymalnie osiąga ok. 25% [17].
- Katalizator wpływa również na emisję nanocząstek:
- Skaningowe widmo rozkładu rozmiarów cząstek SMPS pokazuje mniejsze koncentracje za katalizatorem w wyniku strat dyfuzji i częściowego utlenienia substancji inicjujących kondensację (SOF). Typowy, bardzo powtarzalny przykład pokazano na rys. 5.
- Wyniki uzyskane za pomocą NanoMetu, rys. 6, wskazują na zmniejszenie emisji nanocząstek w wyniku zastosowania katalizatora.



Rys. 4. Emisje i zużycie paliwa przy prędkości 2000 obr/min dla silnika VW TDI 1896 cm³, smarowanego olejem E 3360

Fig. 4. Emissions and fuel consumption at 2000 rpm VW TDI 1896 cm³, with oil E 3360

SCR, or DPNR, but can cause a higher NO_2 -emission and a higher toxic exposition.

- PM increases at the lower load, because of the higher EGR-rate, which reaches in maximum approx. 25% [17].

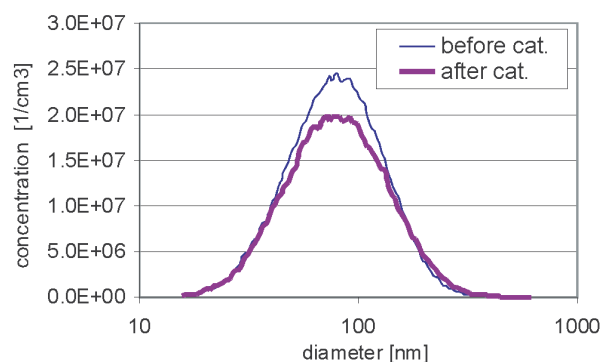
The catalyst has also an effect on the nanoparticle emission:

- The SMPS particle size distribution spectra show after the catalyst lower count concentrations because of diffusion losses and partial oxidation of the precursor substances of condensates (SOF). A typical, very much repetitive example is given in Fig. 5.
- The NanoMet results, Fig. 6, show a reduction of nanoparticle emission in the catalyst.

The signals of PAS and DC in this figure are converted to the values responding to the undiluted volume concentrations in the exhaust gas.

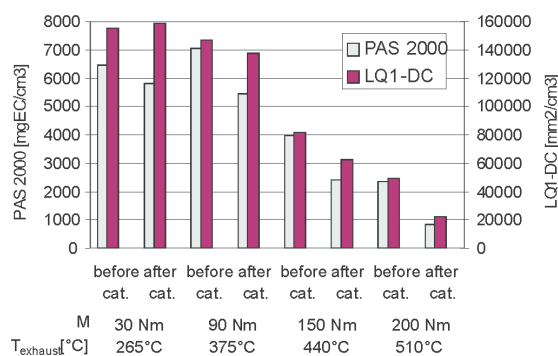
PAS (photoelectric aerosol sensor) is sensitive to the surface of particulates and to the chemical properties of the surface. It indicates the solid particles.

DC (diffusion charging sensor) measures the total particle surface independent of the chemical properties. It indicates the solids and the condensates.



Rys. 5. Skaningowe widmo wymiarów cząstek SMPS przed i za katalizatorem przy prędkości 2000 obr/min dla silnika VW TDI 1896 cm³, smarowanego olejem E 3360

Fig. 5. SMPS particle size distributions before/after catalyst, at 2000 rpm VW TDI 1896 cm³, with oil E 3360



Rys. 6. Wyniki pomiarów NanoMet przed i za katalizatorem przy prędkości 2000 obr/min dla silnika VW TDI 1896 cm³, smarowanego olejem E 3360

Fig. 6. NanoMet results before/after catalyst, at 2000 rpm VW TDI 1896 cm³, with oil E 3360

Sygnały z PAS i DC pokazane na tym rysunku zostały przekształcone na wartości odpowiadające stężeniom objętościowym nierozcieńczonych spalin.

PAS (fotoelektryczny czujnik aerozolu) reaguje na powierzchnię cząstek i na chemiczne właściwości powierzchni. Rejestruje cząstki stałe.

DC (*diffusion charging sensor*) mierzy całkowitą powierzchnię cząstek niezależnie od ich właściwości chemicznych. Rejestruje cząstki i kondensaty.

Rys. 7 przedstawia szybkości redukcji liczby (SMPS 20 - 300 nm) i powierzchni (PAS/DC) nanocząsteczek w katalizatorze utleniającym dla różnych olejów smarujących i tego samego punktu pracy 3000 obr/min i $M_{obr} = 90$ Nm.

Na tym i na kolejnych rysunkach oleje przedstawiono w kolejności rosnącej zawartości siarki (liczba ppm).

Średnia szybkość redukcji jest następująca: w przypadku SMPS & DC między 20 i 25 %, a w przypadku PAS ok. 35 %.

Jednym z najważniejszych mechanizmów jest zjawisko zatrzymywania-uwalniania cząstek w kanałach katalizatora spowodowane filtracją dyfuzyjną [18][19][20]. Część cząsteczek z zakresu rozmiarów nanometrycznych przywiera do ścianek, grupuje się i jest usuwana podobnie jak większe cząstki o wymiarach z zakresów mikrometrycznych. Zjawisko to pojawia się w różnym czasie i w różnych rejonach układu wydechowego silnika [21][22][23].

Inny rodzaj oddziaływania na nanocząsteczki pochodzi od utleniania. Z jednej strony utlenianie SOF redukuje kondensaty węglowodorów, a z drugiej strony utlenianie SO_2 może spowodować wzrost zawartości higroskopijnych kondensatów siarczkowych. Pierwsze ze zjawisk zdecydowanie dominuje w przedstawianych wynikach ze względu na użycie paliwa bezsiarkowego.

Oleje smarujące

Rysunki 8 i 9 przedstawiają masową emisję cząstek i nanocząstek w różnych punktach pracy silnika smarowanego różnymi badanymi olejami. Oleje te uporządkowano zgodnie ze zmniejszaniem się zawartości siarki. Wszystkie mierzone parametry (SMPS, PAS, DC oraz PM) potwierdzają, że we wszystkich badanych warunkach pracy oleje o najmniejszej zawartości siarki powodują wzrost emisji cząstek stałych, co jest całkowicie niezgodne z oczekiwaniami.

Można na tej podstawie wyciągnąć wniosek, że kompozycja oleju i wprowadzenie dodatków uszlachetniających (z wyjątkiem oleju C) odgrywa istotną rolę w tworzeniu cząstek stałych.

W odniesieniu do rysunku 7 można zauważyć, że oleje powodujące większą emisję charakteryzują się większą szybkością redukcji. Oznacza to, że różnice w emisji cząstek stałych dla różnych olejów smarujących wynikają głównie z różnic w kondensatach (SOF).

Niewątpliwie zaobserwowane różnice w emisji są wynikiem złożonego oddziaływania różnych czynników, jak:

- współpraca oleju smarującego z gładzią cylindrową i powierzchnią roboczą pierścieni tłokowych wynikająca z jego lepkości,

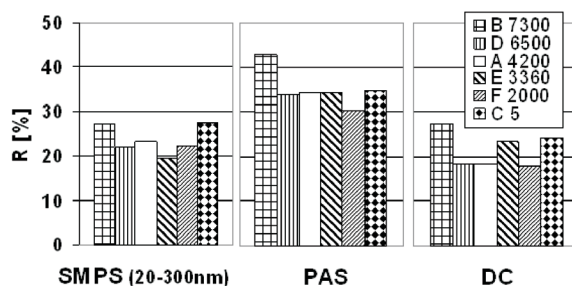
Figure 7 represents the reduction rates of nanoparticle counts (SMPS 20 - 300 nm) and surface (PAS/DC) in the oxidation catalyst with different lubrication oils at the same operating point 3000 rpm/90 Nm.

In this and in following figures the oils are listed in the sequence of increasing S-content (number ppm).

The reduction rates are in average: for SMPS & DC between 20 and 25% and for PAS approx. 35%.

One of the most important mechanisms is the store-release effect of the particles in the channels of the catalyst due to the diffusion filtration [18][19][20]. A part of the particles in the nanometer size range, adhere on the walls, agglomerates and can be released afterwards as bigger particles in micrometer range. These effects occur at different time in the different parts of the engine exhaust system [21][22][23].

Another influence on the nanoparticles originates from the oxidation. On one hand the oxidation of SOF reduces the HC-condensates on the other hand the oxidation of SO_2 can increase the sulphate, hydrophilic condensates. The first effect is evidently predominant in the here reported results due to the used sulphur-free fuel.



Rys. 7. Szybkość redukcji nanocząstek R w katalizatorze dla różnych olejów smarujących (prędkość 3000 obr/min, $M_o = 90$ Nm)

Fig. 7. Reduction rate of nanoparticles R in the catalyst with different lubrication oils (engine at 3000 rpm/90 Nm)

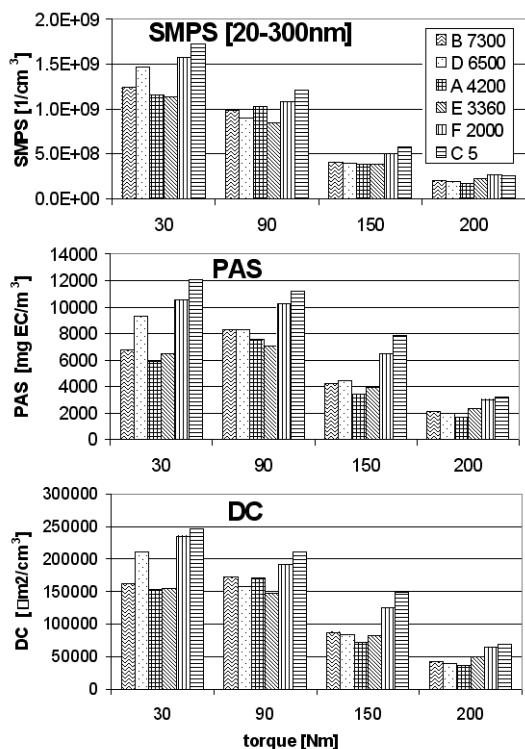
Lubrication oils

Figures 8 and 9 represent the nano-particle and particle mass emissions at different operating points with the different investigated lubrication oils. The oils are sorted in order of decreasing oil sulphur content. All represented parameters (SMPS, PAS, DC and PM) confirm at all operating conditions that the oils with the lowest S-content increase particle emissions, which is completely opposite to expectations.

It can be concluded, that the oil composition and the additive packages (except oil C) play an important role in the particle formation.

Regarding back to Fig. 7, it can be remarked that tendentially oils with higher emission values have also higher reduction rates. This is an indication for the fact that the differences of particle emissions for the different lubrication oils are due mostly to the differences of condensates (SOF).

The observed emission differences are certainly an effect of combination of different influences, like:



Rys. 8. Emisja nanocząstek dla różnych olejów, mierzona przed katalizatorem ($n = 2000$ obr/min)

Fig. 8. Nanoparticle emissions with different lubrication oils before catalyst, at 2000 rpm

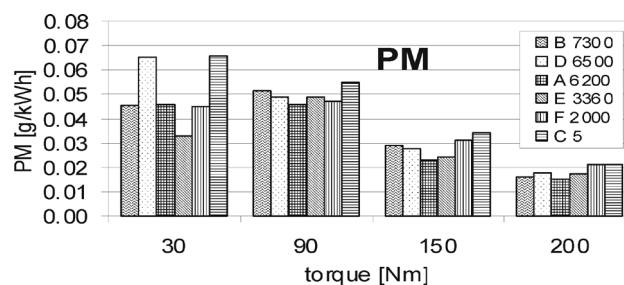
- wpływ oleju na przedmuchy i skład przedmuchiwanych gazów.
- zachowanie oleju na ścianie cylindra podczas spalania, odparowania oleju, adsorpcji i desorpcji paliwa.
- wpływ kompozycji oleju na skład cząstki stałej i na zjawisko kondensacji (szybkość wzrostu cząsteczek).

Konieczne są dalsze dokładne badania by wyjaśnić wszystkie te wpływy i ewentualne wtórne emisje. Dalsze badania są także potrzebne by potwierdzić związek pomiędzy emisją wywołaną różnymi olejami a warunkami pracy silnika oraz typu silnika. W przedstawionych tutaj wycinkowych pomiarach zauważone tendencje zostały potwierdzone poprzez pomiar odpowiednich parametrów (PM, SMPS, PAS, DC) oraz przez ich podobieństwo w różnych warunkach pracy.

Wyniki te potwierdzają większą emisję masową i większą liczbę cząstek na obciążeniach częściowych spowodowane zwiększonym stopniem recyrkulacji spalin (rys. 4).

Wyniki badań z wykorzystaniem znacznika

Wyniki badań z wykorzystaniem znacznika miały na celu wyjaśnienie udziału oleju smarującego w tworzeniu cząstek stałych w spalinach. Zasadniczym celem była ocena udziału oleju w emisji cząstek stałych dla różnych warunków pracy silnika. Pierwsze przykładowe wyniki dla kadmu bez i ze znacznikiem przedstawiono na rysunku 10. Testy z wykorzystaniem uszlachetnionego oleju we wszystkich punktach pomiarowych pokazują większą koncentrację niż dla oleju bez znacznika. Podobną tendencję zaobserwowano dla innych



Rys. 9. Masowa emisja cząstek stałych dla różnych olejów smarujących i prędkości obrotowej $n = 2000$ obr/min (za katalizatorem)

Fig. 9. Particle mass emissions with different lubrication oils at 2000 rpm (after catalyst)

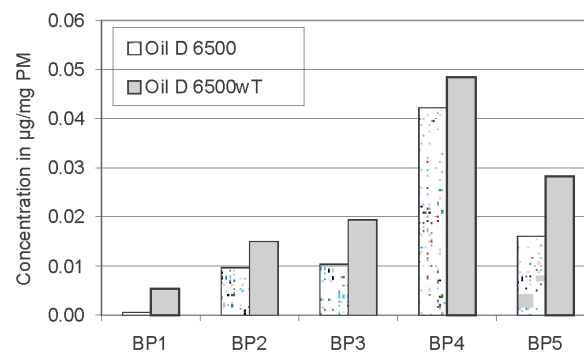
- Acting of the oil with the piston rings and cylinder wall due to its viscosity.
- Influence of the oil on blow-by flow and blow-by composition.
- Acting of the oil at the cylinder walls during the combustion, oil evaporation, adsorption and desorption of fuel.
- Influence of the oil composition on the particle composition and on the condensation effects (speed of droplets growth).

To clarify all those effects and the possible secondary emissions a considerable further investigations are necessary. Further investigations are also necessary to confirm the relationships of emissions of different oils at other operating conditions and on other engines. In the single measurements represented here the tendencies are confirmed by different parameters (PM, SMPS, PAS, DC) and by the similarity of these tendencies at all operating points.

These results confirm the higher particle mass and particle counts emissions of this engine, at part load operation, due to increased EGR (see Fig. 4).

Results of Tracer Study

The results of the tracer study should enlighten the contribution of lubrication oil on the formation of particulate matter in exhaust emissions. A main goal is an assessment of the lubrication oil contribution for different operation con-



Rys. 10. Zawartość kadmu w badanej próbce cząstek stałych dla oleju D 6500 bez i ze znacznikiem (punkty pracy BP 1-5 objaśniono na rys. 3)

Fig. 10. Cadmium concentration in sampled particle matter for oil D 6500 with and w/o tracer (BP 1-5...operating points see Fig. 3)

pierwiastków w znaczniku. Korelacja pomiędzy warunkami pracy a możliwą do określenia ilością znacznika w cząstkach stałych jest oczywista.

Olej smarujący ma znaczący wkład w emisję cząstek stałych, szczególnie na obciążeniach częściowych silnika.

Wyniki dalszych badań zostaną opublikowane później.

Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników można wysnuć następujące wnioski:

- katalizator utleniający zmniejsza emisję nanocząstek w wyniku procesu osiadania i dyfuzji oraz utleniania SOF,
- zmniejszona zawartość siarki i mniejsza ilość znacznika w oleju niekoniecznie muszą zmniejszyć emisję cząstek stałych przez silnik,
- złożony wpływ jakości oleju na emisję cząstek stałych stanowi materiał do dalszych badań,
- wyniki badań z wykorzystaniem znacznika pokazują, że olej smarujący ma znaczny udział w tworzeniu cząstek stałych, szczególnie na obciążeniach częściowych silnika,
- zwiększony stopień recyrkulacji spalin (EGR) na obciążeniach częściowych wywołuje również większą masową emisję cząstek stałych oraz ich liczbę.

Podziękowania

Autorzy pragną serdecznie podziękować Panu A. Mayerowi (TTM Technik Thermische Maschinen) i Dr. N. Heebowi, (EMPA) za cenne uwagi. Chcemy również podziękować Panu A. Maccagnanowi (EMPA) za przygotowanie mieszanek znaczników.

ditions of the engine. First results exemplarily for cadmium with and without tracer are presented in Figure 10. The tests with doped oil showed higher concentrations than the oils without tracer for all operation points. A similar trend was observed for the other elements in the tracer. A correlation between operating condition and the determinable amount of tracer, in the particulate matter is obvious.

The lube oil has a considerable contribution to the PM, particularly at the part load operating conditions of the engine.

Further results will be published later.

Conclusions

Following conclusions can be pointed out:

- The oxidation catalyst reduces the nanoparticle emissions due to the diffusion-deposition and oxidation of SOF.
- Reduced sulphur and lower additive content of the lubrication oil don't necessarily reduce the particle emission of the engine.
- The complex influences of oil quality on the particle emissions offer several open questions for further research.
- The results of oil tracing show, that the lube oil has a considerable contribution to the PM, particularly at the part load operating conditions of the engine.
- An increased EGR rate at the part load of this engine provokes also increased emissions of particle mass and counts.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Mr. A. Mayer (TTM Technik Thermische Maschinen) and Dr. N. Heeb, (EMPA) for valuable discussions. We like to thank also A. Maccagnan (EMPA) for preparing the tracer mixtures.

Artykuł recenzowany

Skróty i oznaczenia/Abbreviations and Nomenclature

AFHB Laboratorium Pomiarów Emisji Spalin Wyższej Szkoły Technicznej Biel CH (Lab. For Exhaust Gas Control, Univ. of Appl. Sciences, Biel-Bienne, Switzerland)/*Abgasprüfstelle der Fachhochschule, Biel CH (Lab. For Exhaust Gas Control, Univ. of Appl. Sciences, Biel-Bienne, Switzerland)*
 BUWAL Krajowy Urząd ds Środowiska, Lasów i Krajobrazu/*Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Swiss EPA, FOEFL, SAEFL)*
 CO tlenek węgla/*carbon monoxide*
 CRT ciągła regeneracja filtra spalin/*continuously regenerating trap*
 DC czujnik dufuzyjny/*Diffusion Charging sensor*
 DPF filtr cząstek stałych/*Diesel Particle Filter*
 DPNR katalizator NO_x z filtrem cząstek stałych/*Diesel Particle & NO_x Reduction*
 EGR recyrkulacja spalin/*exhaust gas recirculation*
 EMPA Szwajcarskie laboratorium Badawcze/*Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research*
 FOEFL Federalne Biuro Ochrony Środowiska/*Federal Office for Environment, Forests and Landscape (Swiss EPA, BUWAL)*

HC węglowodory/*Hydrocarbons*
 INSOF frakcja nierozpuszczalna/*Insoluble Fraction*
 NanoMet *Thermodiluter + PAS + DC*
 NO_x tlenki azotu/*Nitric oxides = NO + NO₂*
 PAS fotoelektryczny detektor aerozolu/*Photoelectric Aerosol Sensor*
 PM cząstki stałe/*Particulate Matter; Particle Mass*
 R szybkość redukcji/*reduction rate R=Δx/xb.cat*
 SAEFL Szwajcarska Agencja Ochrony Środowiska/*Swiss Agency for Environment, Forest and Landscape*
 SCR selektywna redukcja katalityczna/*selective catalytic reduction*
 SMPS skaningowy rozkład wielkości cząstek/*Scanning Mobility Particle Sizer*
 SOF frakcja organiczna/*Soluble Organic Fraction*
 VERT *Verminderung der Emissionen von Realmaschinen im Tunnelbau (Swiss – Austrian – German project, DPF retrofitting in underground)*
 VFT *VERT Filter Test*

Literatura/Bibliography

- [1] Particulate traps for heavy duty vehicles. Environmental Documentation No. 130, Swiss Agency for Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Bern 2000.
- [2] VERT, Final Report, 29.2.2000, available from SUVA (Swiss National Accident Insurance Organization) Lucerne, www.suva.ch.
- [3] Mayer A., Czerwinski J., Pétermann J.-L., Wyser M., Legerer F.: Reliability of DPF-Systems: Experience with 6000 Applications of the Swiss Retrofit Fleet. SAE Paper 2004-01-0076, TTM, AFHB, BUWAL, AKPF.
- [4] 7th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, www.nanoparticles.ethz.ch.
- [5] Brun D.: Influences de la qualité de l'huile sur les émissions limitées et non limitées du moteur TDI. Travail de diplôme, Moteurs à combustion, Ecole d'Ingénieurs Biel-Bienne, Suisse.
- [6] VERT Filter List, tested and approved particle trap systems for retrofitting Diesel engines, www.umwelt-schweiz.ch.
- [7] Mayer A., Heeb N., Czerwinski J., Wyser M.: Secondary Emissions from Catalytic Active Particle Filter Systems. SAE Paper 2003-01-0291. TTM, EMPA, AFHB, BUWAL.
- [8] Mayer A., Czerwinski J.: VERT Particulate Trap Verification. IX. International Conference "R & D of Internal Combustion Engines". Vladimir, Russia, May 27-29, 2003 (ISBN 5-86953-048-2), p. 92 (SAE 2002-01-0435).
- [9] Mayer A., Ulrich A., Czerwinski J., Matter U., Wyser M.: Retention of Fuel Borne Catalyst Particles by Diesel Particle Filter Systems. SAE Paper 2003-01-0287, TTM, EMPA, AFHB, ETHZ, BUWAL.
- [10] Greenergy Diesel Fuel, <http://www.greenergy.ch>.
- [11] Ulrich A., Wichser A., Anal. Bioanal. Chem., (2003), Vol. 377, 71-81.
- [12] Ulrich A., Wichser A.: Metal analysis of diesel vehicle emissions. Proceedings of 6th ETH Conference on Nanoparticle Measurement, August 2002.
- [13] Ulrich A., Wichser A.: Determination of additive metals in fuel and emissions of diesel vehicles. Proceedings of 7th ETH Conference on Nanoparticle Measurement, August 2003.
- [14] Hilzendeger J., Rhunke A., Paehr G., Engler H.-J.: Anforderungsprofil an zukünftige Schmierstoffe für PkW-Dieselmotoren mit aktiver Abgasnachbehandlung (VW). VDI-Bericht Nr. 1803, S. 281, Konferenz, Wolfsburg Dez. 2003.
- [15] Omeis J., Harperscheid M., Schuylenburg V.: Motorenöle im Zielkonflikt zwischen motorischer Performance und geringer Kontamination von Abgasnachbehandlungssystemen. (Fuchs Europe GmbH.) FAD Konferenz, Dresden Nov. 2003.
- [16] Czerwinski J., Napoli S. et al.: Kalte und beheizte NO_x-Messung. Nafion-Dryer, rbr-Gerät. Interne Berichte B085/a/b. Abgasprüfstelle FH Biel, AFHB, Nov. 2000 – Oct. 2003.
- [17] Scherrer D., Lüthi Th.: Untersuchungen am VW-TDI Motor. Projektarbeit Verbrennungsmotoren 2002, Abgasprüfstelle FH Biel, AFHB.
- [18] Czerwinski J.: Partikelemissionen verschiedener Verbrennungsmotoren. Forschungsergebnisse und offene Fragen. Vortragreihe HDT e.V. Essen, München 4-5. Juni 2002.
- [19] Khalek J.-A., Kittelson D., Brear F.: The Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Particle Size Distribution Measurement. SAE Technical Paper 1999-01-1142, University of Minnesota, Perkins Engines Comp.
- [20] Lüders H., Krüger M., Stommel P., Lüers B.: The Role of Sampling Conditions in Particle Size Distribution Measurements. SAE Technical Paper 981374, FEV Motorentechnik.
- [21] Andrews G.E., Clarke A.J., Rojas N.Y., Gregory D., Sale T.: Particulate Mass Accumulation and Release in Practical Diesel Engine Exhaust Systems under Cold Start Conditions. SAE Technical Paper 2000-01-0508, University of Leeds, Ford Research.
- [22] Andrews G.E., Clarke A.J., Rojas N.Y., Gregory D., Sale T.: Diesel Particle Size Distribution Changes at the Exhaust Pipe Outlet During Cold Start in a Passenger Car IDI Diesel with a Practical Exhaust System in Place. SAE Technical Paper 2000-01-0511, University of Leeds, Ford Research.
- [23] Andrews G.E., Clarke A.J., Rojas N.Y., Gregory D., Sale T.: Diesel Particle Size Distribution Changes Along a Practical Exhaust System During Cold Start in Passenger Car IDI Diesel. SAE Technical Paper 2000-01-0514, University of Leeds, Ford Research.

* J. Czerwinski – Uniwersytet Nauk Stosowanych, Biel-Bienne, Szwajcaria.

J. Czerwinski – University of Applied Sciences, Biel-Bienne, Switzerland.

J.-L. Pétermann – Uniwersytet Nauk Stosowanych, Biel-Bienne, Szwajcaria.

Mr J.-L. Pétermann – University of Applied Sciences, Biel-Bienne, Switzerland.

Gregor Mueller – EMPA, Szwajcarskie Laboratorium Badań Materiałowych, Dübendorf, Szwajcaria.

Mr Gregor Mueller – EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and Research, Dübendorf, Switzerland.



Andrea Ulrich – EMPA, Szwajcarskie Laboratorium Badań Materiałowych, Dübendorf, Szwajcaria.

Mrs. Andrea Ulrich – EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and Research, Dübendorf, Switzerland.



Adrian Wichser – EMPA, Szwajcarskie Laboratorium Badań Materiałowych, Dübendorf, Szwajcaria.

Mr Adrian Wichser – EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and Research, Dübendorf, Switzerland.

