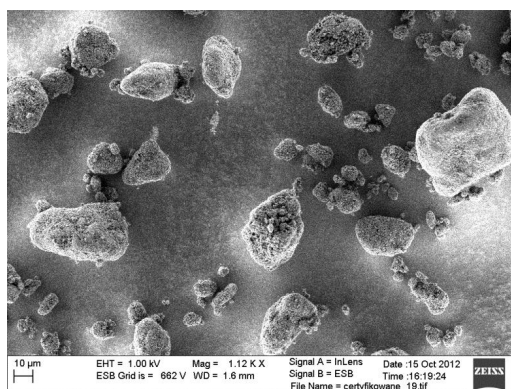

Materiały informacyjne do internetowej bazy wiedzy CIOP-PIB

„Zagrożenia ultradrobnyimi cząstkami stałymi frakcji spalin biodiesla”





Wstęp



W powietrzu atmosferycznym, a także w powietrzu otaczającym człowieka w pomieszczeniach pracy oraz życia są zawieszone cząstki, które mogą wywoływać negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Jednym z istotnych źródeł niebezpiecznych dla zdrowia czynników są spaliny silników Diesla, czyli mieszaniny związków chemicznych powstające w wyniku niedoskonałego spalania oleju napędowego i silnikowego, a także zawartych w nich modyfikatorów i zanieczyszczeń. Te niepożądane produkty spalania wydzielają się do atmosfery w postaci cząstek stałych o różnych wymiarach i kształcie jak również w postaci gazów i par.

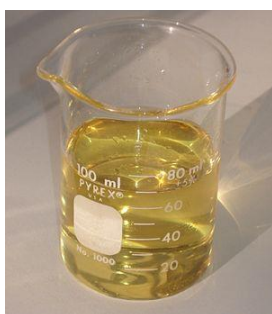
Dane literaturowe wskazują, że cząstki stałe (PM) są obecnie najpoważniejszym zanieczyszczeniem powietrza. Badania epidemiologiczne wykazują, że wzrost stężeń PM prowadzi do chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowego, a nawet śmierci. Cząstki drobne PM ($dp < 2,5 \mu\text{m}$) powodują zapalenie płuc, jak i inne ogólnoustrojowe skutki zdrowotne.

Dotychczas publikowane badania dotyczące spalin pochodzących z biopaliw nie potwierdzają jednoznacznie zmniejszenia emisji szkodliwych ksenobiotyków. W piśmiennictwie pojawiają się różne opinie na temat emisji cząstek pochodzących ze spalania petro- i biodiesla, zwłaszcza w przypadku tworzenia się cząstek drobnych, w tym nanocząstek. Część naukowców uważa, że emisja PM z biodiesla zwiększa się, inni odnotowują zaledwie niewielkie zmiany w porównaniu ze stosowaniem konwencjonalnego paliwa. Jedne z badań wykazały, że dodatek 20% biopaliwa do konwencjonalnego paliwa w silnikach Diesla wpływa na obniżenie emisji PM o 16-33%, tlenku węgla o 11-25% i całkowitych węglowodorów o 19 - 32%. Inne badania wykazały, że mimo obniżenia poziomu całkowitej masy cząstek, wzrasta udział procentowy rozpuszczalnej frakcji organicznej w spalinach biodiesla w porównaniu do

spalin z petrodiesla. Przykładowo opisano przypadek zmniejszenia emisji cząstek spalin biodiesla o 30%, podczas gdy udział rozpuszczalnej frakcji organicznej wzrósł o 40%. Taka sytuacja może mieć wpływ na toksyczność cząstek pochodzących ze spalin biodiesla. Pojawiają się również doniesienia, iż cytotoksyczność spalin biodiesla może być większa w porównaniu do spalin konwencjonalnego paliwa.

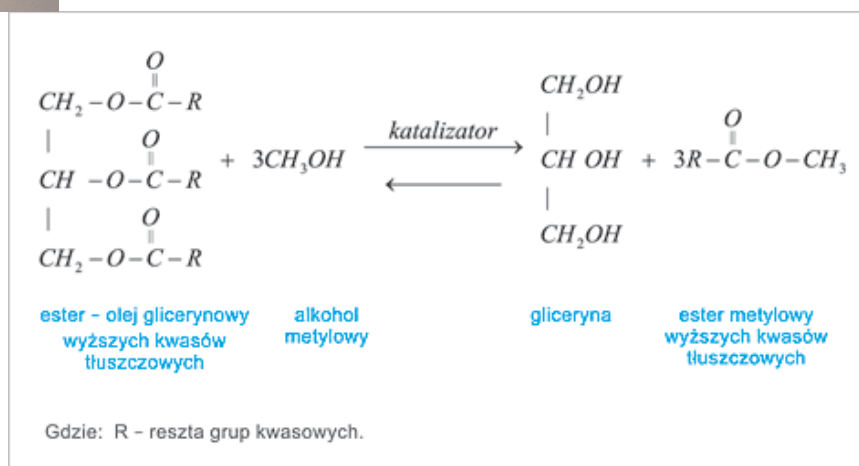
Analiza piśmiennictwa wskazuje na istniejące luki w badaniach składu bardzo drobnych cząstek pochodzących ze spalania obu rodzajów paliw.

Otrzymywanie Biodiesla



Biodiesel jest biopaliwem do silników wysokoprężnych Diesla powstającym z przetworzenia chemicznego oleju roślinnego, np. rzepakowego.

Podczas procesu produkcji zachodzi jednoczesna hydroliza tłuszczu i estryfikacja kwasów tłuszczowych metanolem.



Szybkość reakcji jest zależna od temperatury, pH i intensywności mieszania. Mieszanina poreakcyjna rozdziela się samoczynnie: biodiesel stanowi lżejszą frakcję hydrofobową, natomiast dolna cięższa frakcja hydrofilowa zawiera glicerynę, katalizator i wodę. W skali przemysłowej separacja może być przyspieszona przez przepływowe wirowanie mieszaniny poreakcyjnej.

Biodieslem nazywamy zarówno estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME - czysty biodiesel) jak i mieszanki paliwowe z olejem napędowym (ON) w celu otrzymania paliwa zapewniającego lepsze warunki pracy silnika np. B100 czyli 100% FAME, B80 to 80% FAME i 20% ON oraz B20 to 20% FAME i 80% ON. Właściwości fizyko-chemiczne B100 podano w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne bioestru B100

Cecha	Opis
Wygląd:	żółtawa ciecz
Zapach:	charakterystyczny
Temperatura wrzenia:	347 ⁰ C
Temperatura krzepnięcia:	0 ÷ -300 ⁰ C
Temperatura zapłonu:	nie niżej niż 120 ⁰ C
Temperatura samozapłonu:	powyżej 250 ⁰ C
Granice wybuchowości:	produkt nie stwarza zagrożenia wybuchem
Prężność par w temp.	50 ⁰ C: < 1 kPa
Gęstość w (150C):	0,860 ÷ 0,900 g/cm ³
Lepkość kinetyczna (20):	3,5 – 5 mm ² /s
Rozpuszczalność:	nierozpuszczalny w wodzie; rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych.
Ciepło spalania	ok. 40 190 kJ/kg

Biodiesel jest paliwem proekologicznym i jego stosowanie ogranicza między innymi zanieczyszczenie powietrza związkami siarki.

W odróżnieniu od normalnego oleju napędowego, biodiesel jest paliwem biodegradowalnym, jego wykorzystanie powoduje znaczne obniżenie emisji szkodliwych substancji do atmosfery. Nadaje się on do wykorzystania prawie wszędzie tam, gdzie dziś stosuje się olej napędowy. Biodiesel może być stosowany jako paliwo dla większości silników diesla. Może być mieszany z olejem napędowym albo używany samodzielnie. Dystrybutorzy paliwa często przygotowują mieszanki biodiesla z olejem napędowym. Najbardziej powszechne mieszanki to B5, B20 i B100. Są one coraz częściej stosowane jako paliwa alternatywne szczególnie do silników diesla w maszynach rolniczych.

Od kilkunastu lat znane jest jednak niekorzystne oddziaływanie tego paliwa na gumowe węże i przewody paliwowe w silnikach. Przy używaniu biodiesla B100 można spodziewać się spadku mocy silnika do około 10 % i wzrostu zużycia paliwa. Biodiesel jest lepszym rozpuszczalnikiem niż olej napędowy, stąd pojawia się tendencja do wypłukiwania przez to paliwo zanieczyszczeń z baków pojazdów eksploatowanych wcześniej na oleju napędowym. Zanieczyszczenia te w początkowym okresie korzystania z biodiesla osadzają się na filtrach paliwa, co może powodować ich zatykanie.

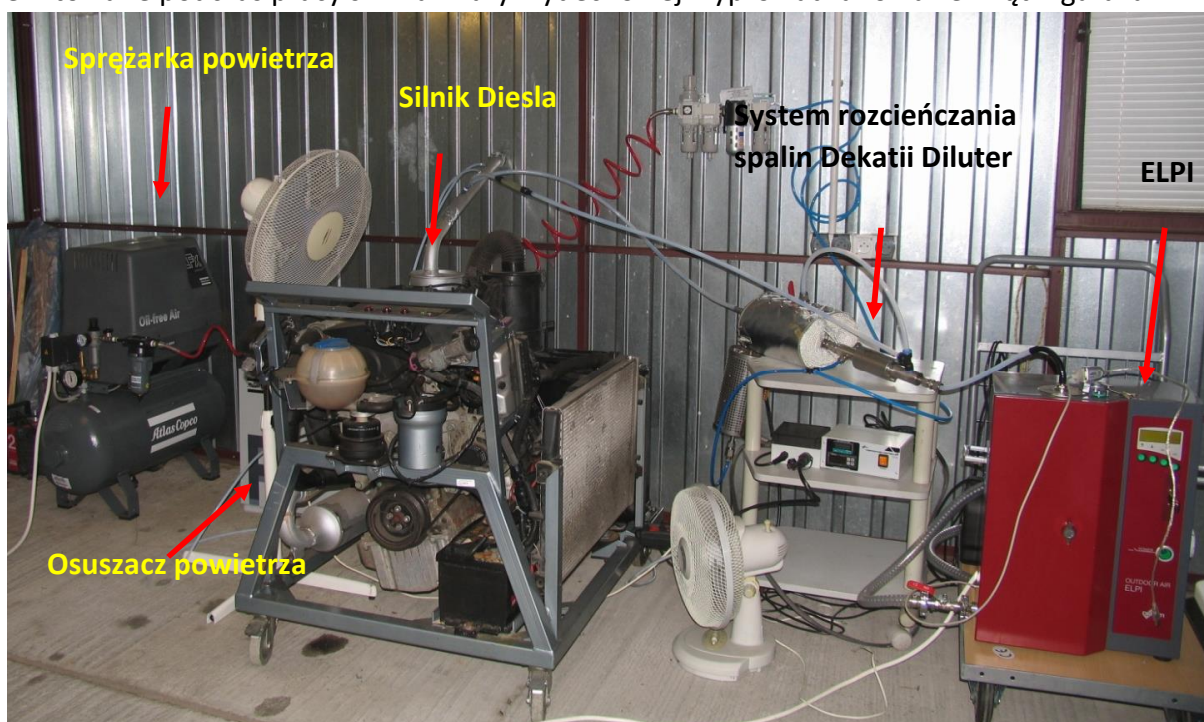
Modelowe stanowisko do wytwarzania spalin diesla i biodiesla

W CIOP-PIB prowadzone były badania rozkładu frakcji cząstek drobnych emitowanych ze spalin silnika Diesla oraz ich składu chemicznego w zależności od stosowanych mieszanek oleju napędowego i bioestru.

Badania emisji cząstek stałych z różnych mieszanek biodiesla w celu oznaczenia w nich zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz suchej

rozpuszczalnej frakcji (SOF) prowadzono z wykorzystaniem niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI oraz próbników typu Sioutas Personal Cascade Impactor SPCI na modelowym stanowisku badawczym.

Stanowisko do wytwarzania i badania spalin składa się z silnika wysokoprężnego Diesla TDI Volkswagen z 2007 r. (z samochodu Skoda Fabia)¹⁾ posiadającego typ wtrysku - Common Rail o mocy 59KW czyli 80KM przy 4000 obrotów i prędkość biegu jałowego 900obr/min. Silnik fabrycznie nie jest wyposażony w filtr cząstek stałych. Maksymalny moment obrotowy wynosi 195Nm, wg danych producenta zawartość CO₂ w spalinach wynosi 120g/km. Silnik zamontowany jest na wózku i ustawiony w garażu wraz z aparaturą badawczo-pomiarową (Rys. 1), która podłączona jest przewodami teflonowymi do rury wydechowej silnika. Spaliny emitowane podczas pracy silnika z rury wydechowej wyprowadzono na zewnątrz garażu.



Rysunek 1. Stanowisko badawcze do wytwarzania i badania spalin z silnika Diesla

¹⁾silnik Diesla został zakupiony w ramach grantu PBZMEiN-3/2/2006.

Podczas badań emisji cząstek drobnych ze spalin diesla przygotowywane i przebadane były mieszanki biopaliw w następującym składzie:

- 100% oleju napędowego (ON);
- 80%ON i 20% B100 (B20);
- 60%ON i 40% B100 (B40).

Pobieranie i przygotowanie próbek

Próbniki Sioutas Personal Cascade Impactor SPCI rozdziela próbkę na pięć zakresów wielkości, które mogą być analizowane pod względem masy, wielkość i chemii cząstek.

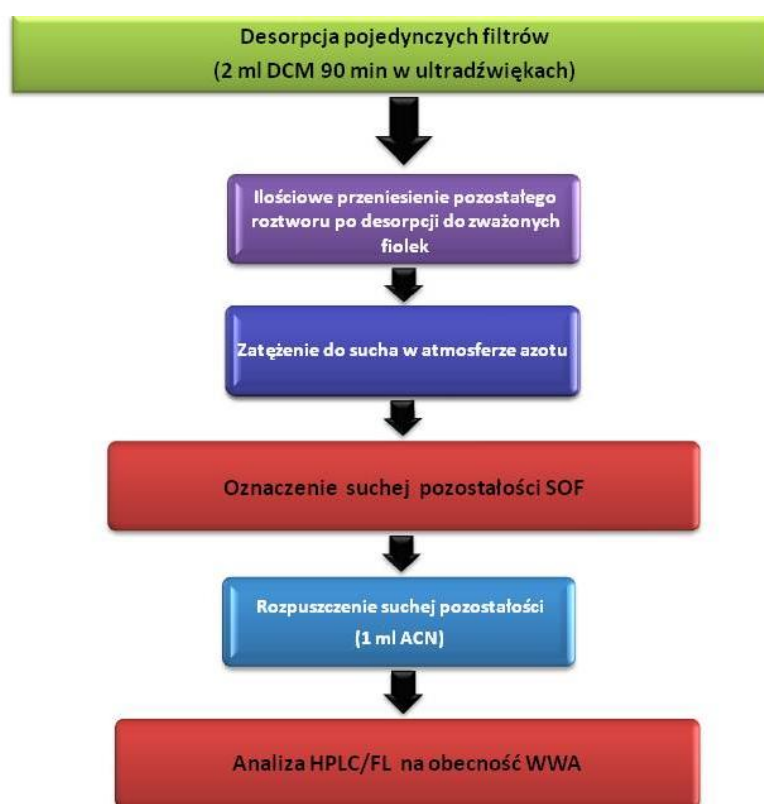
Elektryczny Impaktor Niskociśnieniowy (ELPI – Electric Low Pressure Impactor) umożliwiał pomiar wielkość cząstek w czasie rzeczywistym w celu określenia rozkładu

wielkości cząstek występujących w spalinach, jak i **zbieranie poszczególnych frakcji w celu ich analizy chemicznej**. Impaktor działa na podobnej zasadzie jak SPCI.

Przy zastosowaniu niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI połączonego z systemem rozcieńczania spalin w celu analizy składu chemicznego poszczególne frakcje pyłu zbierane były na poszczególnych stopniach frakcjonowania przez odpowiedni okres czasu.

W celu zebrania odpowiedniej ilości próbki za pomocą próbników PCSI pracujących z aspiratorem Leland Legency pobierającym próbkę z przepływem 10 l/min łączono równolegle 3 próbki bezpośrednio w układ wydechowy silnika Diesla.

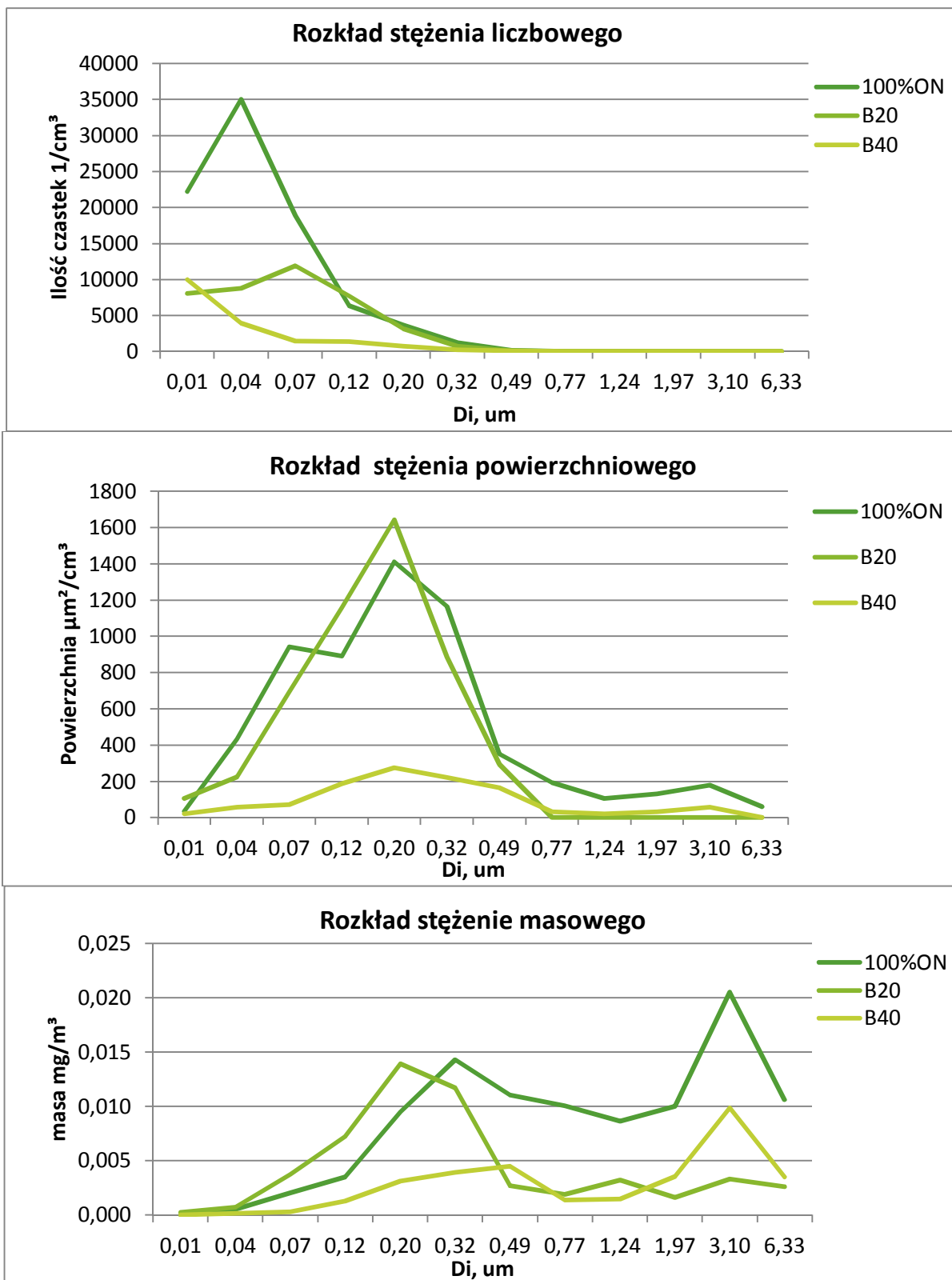
Po pobraniu próbek impaktor był rozkładany, a filtry z poszczególnych frakcji ważone na ultrawadze, a następnie poddawane analizie chemicznej na obecność WWA. Schemat analizy filtrów przedstawiono na rys. 2



Rysunek 2. Schemat analizy próbek frakcji pyłów ze spalin silnika diesla pobieranych na filtr.

Wyniki badań i ich analiza

Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki z rozkładów rzeczywistych cząstek uzyskane dla różnych paliw w ciągu kolejnych dni pomiarowych przy wykorzystaniu impaktora ELPI.



Rysunek 3. Wartości średnie dla rozkładów stężenia liczbowego, wymiarowego oraz masowego dla trzech mieszanin biopaliw.

- Z obserwacji prądu dla pomiarów rzeczywistych przy zastosowaniu ELPI jak również z badań przy użyciu próbników kaskadowych PCSI wynika że główną zawartość w spalinach z silnika Diesla niezależnie od stosowanego paliw stanowi frakcja $<0,25 \mu\text{m}$. Ponieważ próbki pobierane były bezpośrednio z wydechu silnika i temperatura spalin była wysoka, potwierdza to że wymiary cząstek stałych rosną wraz ze spadkiem temperatury spalin.
- Cząstki o wymiarach $< 0,25 \mu\text{m}$ stanowią średnio ok 68% cząstek spalin diesla, i ok 50 % cząstek emitowanych dla biopaliwa B20 i B40.
- Zastosowanie dodatku bioestru B100 do oleju napędowego (ON) powoduje zmniejszenie całkowitej emisji cząstek, a co za tym idzie zmniejszenie ilości substancji toksycznych na nich zaadsorbowanych
- Uzyskano redukcję emisji całkowitej liczby cząstek:
 - odpowiednio o 54 % (B20) i 78% (B40) przy obserwowaniu wartości dla rozkładu stężenia liczbowego,
 - 32% (B20) i 88% (B40) wymiarowego
 - oraz 47% (B20) i 69% (B40) masowego

W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy ilościowej WWA we frakcji <0,25µm zbieranej za pomocą próbników SPC1 w spalinach silnika pracującego na trzech paliwach.

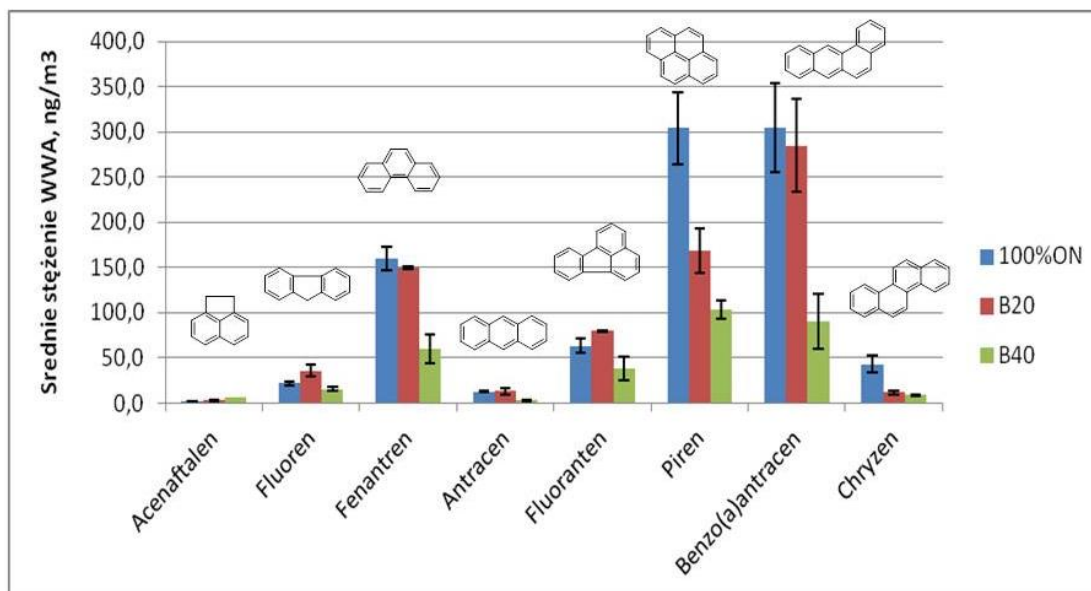
Tabela 2. Wyniki analizy ilościowej WWA we frakcji <0,25µm.

WWA	ON					B20					B40				
	min	max	Średnia	SD	RSD	min	max	Średnia	SD	RSD	min	max	Średnia	SD	RSD
	ng/m ³					ng/m ³					ng/m ³				
Acenaftalen	1,28	1,73	1,50	0,32	21,41	2,28	3,91	2,85	0,92	32,31	5,74	6,53	6,08	0,41	6,73
Fluoren	19,58	23,27	21,96	2,06	9,40	31,32	43,02	35,85	6,28	17,52	13,33	17,37	15,33	2,02	13,16
Fenantren	145,39	170,37	159,44	12,78	8,02	148,86	151,09	149,98	1,11	0,74	48,64	71,32	59,98	16,04	26,74
Antracen	11,83	13,21	12,56	0,70	5,55	9,33	15,55	12,96	3,23	24,97	2,67	3,82	3,25	0,58	17,79
Fluoranten	55,30	69,70	63,44	7,38	11,64	78,59	80,26	79,62	0,90	1,13	24,11	50,71	37,94	13,33	35,13
Piren	274,75	349,50	304,14	39,85	13,10	147,58	196,04	168,94	24,73	14,64	96,12	115,68	103,35	10,74	10,39
Benzo(a)antracen	250,35	345,27	304,97	49,05	16,08	241,76	342,02	285,01	51,52	18,08	70,32	124,62	90,33	29,83	33,03
Chryzen	33,77	52,30	43,07	9,27	21,52	8,51	13,82	11,52	2,72	23,65	8,32	8,78	8,55	0,33	3,84
Suma WWA	811,20	1002,74	910,59	95,97	10,54	678,43	809,95	746,72	65,91	8,83	291,99	430,91	340,24	78,58	23,10

*) SD – odchylenie standardowe, RSD - względne odchylenie standardowe

Rysunku 4 zestawiono wyniki średnich stężeń WWA we frakcji <0,25µm zbieranej za pomocą próbników SPCI w spalinach silnika pracującego na trzech paliwach.

Rysunek 4. Zestawienie wartości średnich stężeń dla poszczególnych WWA oznaczonych w spalinach silnika



- Analiza składu chemicznego frakcji spalin <0,25 µm wykazała że w spalinach paliwa ON występują głównie węglowodory 3 i 4 pierścieniowe, natomiast w B40 pojedyncze węglowodory o liczbie pierścieni 4 i 5, co jest zgodne z danymi literaturowymi.
- Sumaryczna zawartość WWA w spalinach ON średnio wynosiła 910 ng/m³ i malała z dodatkiem bioestru B 100 do mieszanki oleju napędowego. W spalinach B40 średnia sumaryczna zawartość WWA wynosiła 340 ng/m³, co dało redukcję WWA w spalinach o 62 %.

W celu określenia stężenia masowego dla poszczególnych frakcji pyłów emitowanych ze spalin z silnika Diesla przed analizą składu chemicznego cząstek spalin Diesla filtry zbierające poszczególne frakcje ważono z wykorzystaniem ultrawagi.

Wyniki badań stężenia masowego cząstek stałych spalin z silnika Diesla pracującego na mieszankach biopaliw oznaczonych metodą grawimetryczną z wykorzystaniem ELPI oraz próbników SPCI przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Średnie stężenia masowe cząstek stałych spalin z silnika Diesla pracującego na mieszankach biopaliw mierzone z wykorzystaniem ELPI.

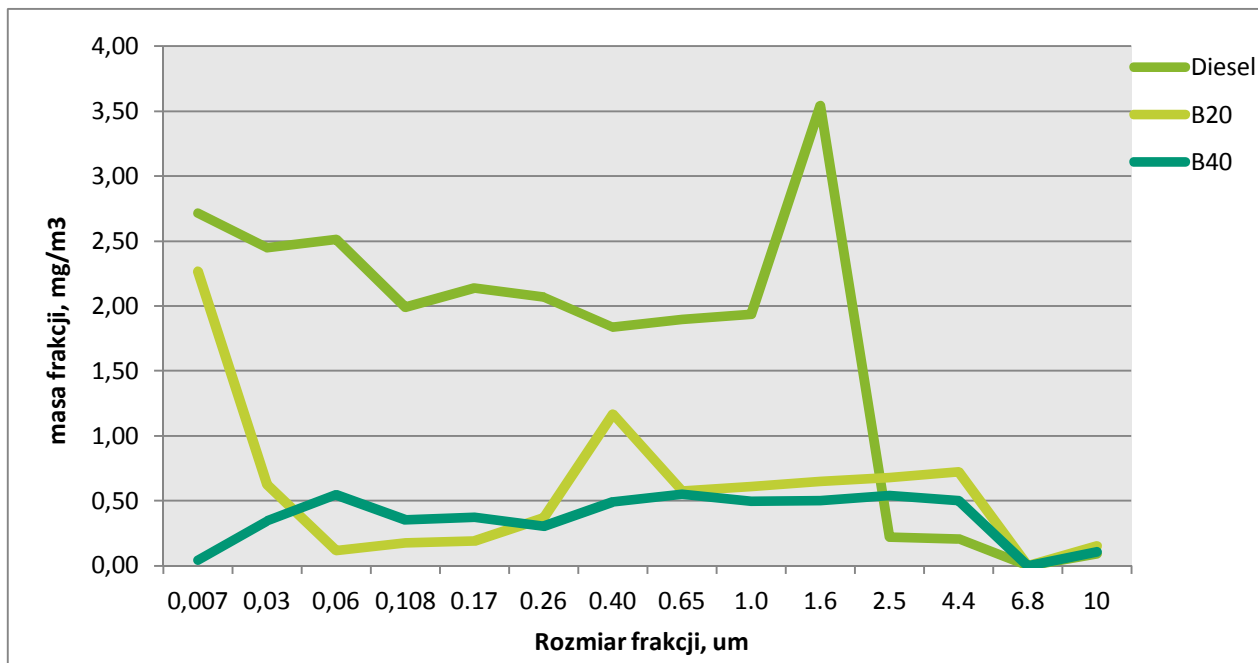
EPLI (n=3)*				
Nr filtra	Rozmiar frakcji μm	Diesel ON	B20	B40
		Stężenie masowe [mg/m^3]		
filtr	0,007	2,716	2,267	0,043
1	0,03	2,449	0,623	0,341
2	0,06	2,512	0,115	0,545
3	0,108	1,991	0,174	0,352
4	0.17	2,137	0,190	0,372
5	0.26	2,070	0,369	0,301
6	0.40	1,838	1,166	0,492
7	0.65	1,898	0,574	0,552
8	1.0	1,936	0,610	0,498
9	1.6	3,543	0,650	0,501
10	2.5	0,218	0,680	0,541
11	4.4	0,207	0,721	0,503
12	6.8	-	-	-
13	10	0,090	0,151	0,106
Suma stężeń masowych frakcji <0.25 μm (nr filtra poniżej 5)		13,876	3,738	1,954
Całkowite stężenie masowe		23,605	8,290	5,148
min		0,090	0,115	0,043
max		3,543	2,267	0,552
SPCI (n=6)**				
Nr filtra	Rozmiar frakcji μm	Diesel ON	B20	B40
		Stężenie masowe [mg/m^3]		
A	10 - 2,5	3,115	0,283	0,405
B	2,5 - 1,0	1,440	0,559	0,347
C	1,0 – 0,5	0,718	0,049	0,025
D	0,5 – 0,25	2,609	3,149	0,297
E	< 0,25	17,459	3,579	1,453
min		0,718	0,049	0,025
max		17,459	3,579	1,453
Całkowite stężenie masowe		25,342	7,618	2,527

*) wyniki uwzględniają 64-krotne rozcieńczenie spalin

***) próbki spalin pobierano bezpośrednio z rury wydechowej silnika

- Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika, że cząstki o wymiarach < 0,25 μm stanowią średnio powyżej 68% cząstek spalin diesla, i ok 50% cząstek emitowanych dla biopaliwa B20 i B40.

Rysunek 5 Stężenia masowe poszczególnych frakcji cząstek spalin Diesla wyodrębnionych z wykorzystaniem niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI.



- Analiza rozkładu stężeń masowych dla poszczególnych frakcji cząstek emitowanych ze spalin szczególnie z wykorzystaniem niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI, dla którego możliwe było oznaczenie frakcji od 10 do poniżej 0,03 μm wskazuje na obniżenie stężenia masowego cząstek poniżej 1 μm wraz ze wzrostem zawartości bioestru B100 w mieszaninie biopaliwa.
- Przy zastosowaniu mieszanki B40 redukcja emisji cząstek poniżej 1 μm wynosi średnio ok 80 % w stosunku do czystego paliwa Diesla (ON), podobnie jak w przypadku obserwacji w czasie rzeczywistym rozkładu cząstek, dla którego uzyskana średnia wartość redukcji całkowitego stężenia masowego wynosiła prawie 70 %.

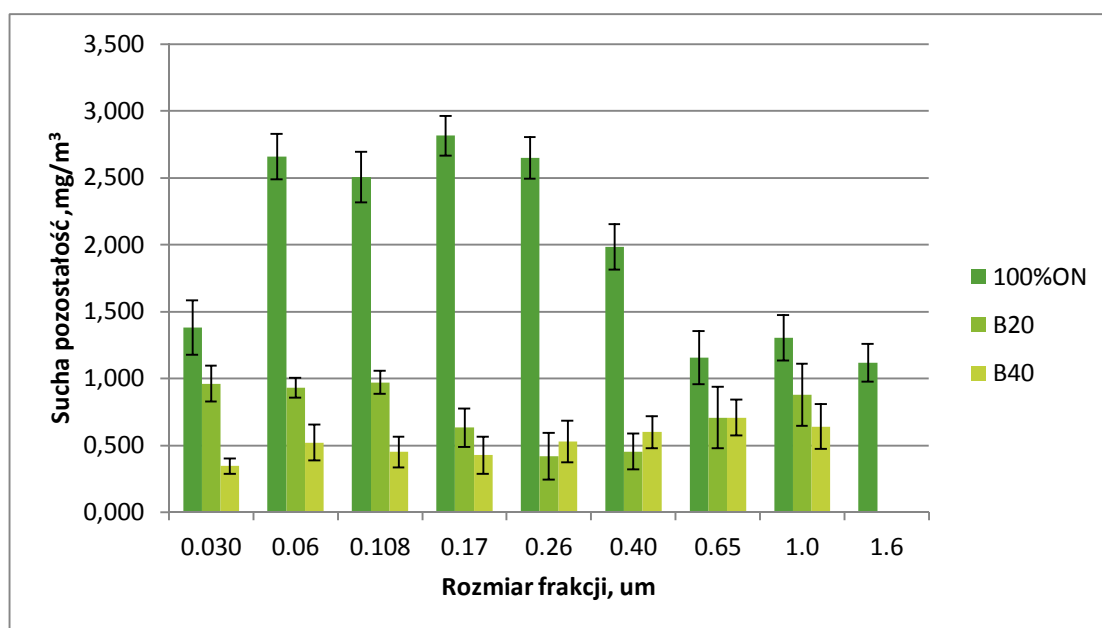
Suchą pozostałość oznaczano z filtrów zarówno z próbników PCSI jak i z aparatu ELPI po wyekstrahowaniu dichlorometanem i odparowaniu do sucha organicznej części cząstek stałych zawierającej głównie niespalone węglowodory. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 5, a na Rys. 7. zestawiono rozkład oznaczonej z filtrów z ELPI suchej pozostałości (SOF) we frakcji od 1,6 do 0,03 μm .

Tabela 4. Wyniki oznaczania rozpuszczalnej frakcji organicznej (mg/m³) we frakcjach spalin różnych mieszanek biodiesla

Rozpuszczalna frakcja organiczna (mg/m ³)															
SPCI															
Frakcja, μm	Diesel					B20					B40				
	min	max	średnia	SD	RSD [%]	min	max	średnia	SD	RSD [%]	min	max	średnia	SD	RSD [%]
10-2.5	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
2.5-1.0	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
1,0 – 0,5	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
0,5 – 0,25	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
< 0,25	15,263	17,895	16,579	1,081	6,520	2,023	3,023	2,523	0,410	16,250	0,833	1,667	1,250	0,340	27,22
ELPI															
0.030	1,524	1,237	1,380	0,203	14,692	0,847	1,077	0,962	0,133	13,810	0,296	0,396	0,346	0,058	16,67
0.06	2,540	2,780	2,660	0,170	6,381	0,866	0,996	0,931	0,075	8,065	0,406	0,636	0,521	0,133	25,48
0.108	2,370	2,640	2,505	0,191	7,620	0,896	1,046	0,971	0,087	8,923	0,351	0,551	0,451	0,115	25,62
0.17	2,709	2,919	2,814	0,148	5,277	0,508	0,758	0,633	0,144	22,804	0,306	0,546	0,426	0,139	32,51
0.26	2,540	2,760	2,650	0,156	5,871	0,369	0,469	0,419	0,173	41,307	0,395	0,665	0,530	0,156	29,41
0.40	1,862	2,102	1,982	0,170	8,560	0,339	0,569	0,454	0,133	29,273	0,494	0,704	0,599	0,121	20,25
0.65	1,016	1,296	1,156	0,198	17,129	0,508	0,908	0,708	0,231	32,622	0,593	0,823	0,708	0,133	18,77
1.0	1,185	1,425	1,305	0,170	13,002	0,677	1,077	0,877	0,231	26,326	0,494	0,784	0,639	0,167	26,21
1.6	1.016	1.216	1.116	0.141	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
2.5	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
4.4	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
10	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
Suma <0,25	11,683	12,336	12,009	0,867	7,224	3,485	4,345	3,915	0,612	15,632	1,754	2,794	2,274	0,600	26,40

*) n.o. nie oznaczono, SD – odchylenie standardowe, RSD - względne odchylenie standardowe

Rysunek 6. Stężenia rozpuszczalnej frakcji organicznej oznaczone we frakcjach spalin od 1,6 μm do 0,03 μm z filtrów z ELPI.



- Największą zawartość SOF dla badanych paliw oznaczono we frakcjach poniżej 0,1 μm i wynosiła ona średnio 2,814, 0,971, 0,708 mg/m^3 odpowiednio dla paliwa ON, B20 i B40. We frakcji 1,6 μm możliwe było oznaczenie wagowo SOF tylko dla paliwa ON.
- Z porównania wyników sumarycznej zawartości SOF we frakcji <0,25 μm , a uzyskanych dla frakcji rozdzielonych przy zastosowaniu próbnika PCSI i ELPI widać że stężenie SOF dla paliwa B40 jest ok. 80-90% mniejsze niż dla paliwa ON bez mieszanki bioestru.



Materiały informacyjne opracowane zostały na podstawie wyników opublikowanych w:

1. J. Baraniecka, Kr. Pyrzyńska, M. Szewczyńska, M. Pośniak, E. Dobrzyńska, **Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from selected processes in steelworks**, Journal of Hazardous Materials 183 (2010) 111–115
2. M. Szewczyńska, M. Pośniak, **Wielopierścieniowe węglowodory aromatycznej sucha organiczna pozostatość cząstek drobnych emitowanych ze spalin biodiesla**, Medycyna Pracy 2012;63(6):659–666
3. M. Szewczyńska, M. Pośniak, E. Dobrzyńska **Ultrafine Particles from Solid Fractions of Diesel and Biodiesel Exhaust Fumes**, Journal of Chemistry Volume 2013 (2013), Article ID 528471, 10 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/528471> Research Article Study on Individual PAHs Content in
4. M. Szewczyńska, M. Pośniak, E. Dobrzyńska, K. Pyrzyńska, J. Baraniecka **Polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in fine and ultrafine particles emitted from diesel engines** Polish Journal of Environmental Studies Vol. 22, No. 2, 2013