

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ДВИГАТЕЛЯМИ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Леончук Я.С., Белогуров Ю.Н., Булавин А.В.

Донецкий национальный технический университет
Кафедра прикладной экологии и охраны окружающей среды

leonchuk@ukrtop.com

Abstract

Leonchuk Y.S., Belogurov U.N., Bulavin A.W. Donetsk national technical university. The maximum of the information is assembled on clearing exhaust gases of engines of internal combustion, their characteristic is given. The method of katalitical clearing of gases - as the most real and viable method giving satisfactory results in the decision of a problem was most in details considered. The results of experiments giving strict dependence toxicity of gases from adjustments of the engine, and, showing influence of katalitical reactir on their reduction are received.

Характеристика выбросов

Всего в отработавших газах обнаружено около 280 компонентов. По своим химическим свойствам, характеру воздействия на организм человека вещества, содержащиеся в отработавших картерных газах, подразделяются на несколько групп. В группу нетоксичных веществ входят азот, кислород, водород, водяные пары, а также диоксид углерода. Группу токсичных веществ составляют: оксид углерода CO, оксиды азота NO_x, многочисленная группа углеводородов C_mH_n, включающая парафины, олефины, ароматики и другие. Далее следуют альдегиды, сажа. При сгорании сернистых топлив образуются неорганические газы - диоксиды серы и сероводород.

Особую группу составляют канцерогенные полициклические углеводороды (ПАУ), в том числе - наиболее активный бенз(а)пирен, являющийся индикатором присутствия канцерогенов в отработавших газах.

Влияние отдельных компонентов на организм человека изучено довольно полно. Практически для каждого компонента установлена ПДК. Учитывая все это,

необходимым является нахождение методов и способов, как уменьшения токсичности, так и полной нейтрализации выхлопов двигателей внутреннего сгорания.

Способы уменьшения токсичности выбросов ДВС

За долгое время существования проблемы автомобильных выбросов и загрязнения ими атмосферного воздуха было разработано множество методов и способов, позволяющих уменьшить количества выхлопов или снизить их токсичность. В настоящее время разрабатываются и претворяются в жизнь мероприятия по снижению загрязнения атмосферы выбросами автомобильных двигателей, включающие в себя:

- Повышения качеств изготовления и усовершенствование конструкций двигателей;
- Поиск новых видов топлива, применение различных присадок к нему;
- Разработка устройств, снижающих содержание вредных компонентов в отработавших газах;
 1. жидкофазная нейтрализация выхлопов
 2. термическое окисление
 3. каталитическая нейтрализация
- Создание энергосиловых установок для автомобилей, выбрасывающих меньшее количество вредных веществ.

Первый подход базируется на создании новых конструкций уже существующих двигателей. Благодаря именно этому подходу были созданы семейства форкамерных двигателей, работающих на дизельном топливе. К сожалению подход оказался неэффективным, поскольку при высоких затратах на переоборудование, разработку и обслуживание усовершенствованных двигателей, токсичность газовых выбросов оставалась по прежнему высокой.

Второй подход открыл нам этелированный бензин. До сих пор ведутся разработки топливной системы, работающей на водороде. В этом случае бы полностью отпала необходимость говорить о какой бы то ни было токсичности выхлопных газов, поскольку продуктом был бы только водяной пар. Одним из возможных топлив могут быть использованы спиртовые топлива. К ним относятся метанол и этанол. По своим эксплуатационным свойствам они заметно уступают бензинам. Это означает, что при одинаковом запасе хода по топливу автомобили, работающие на спирте, должны иметь

в 1,7 - 2,4 раза большие по объему топливные баки. Кроме того, у метанола значительно большая теплота испарения, чем у бензина, а также более высокое давление насыщенных паров, что грозит неравномерным распределением смеси по цилиндрам. Хотя этанол обладает большей, чем метанол теплотворной способностью, он дороже в производстве, а объем производств ограничен. Производство их возможно путем каталитической конверсии окиси углерода и водяного пара при использовании в качестве сырья отбросных газов металлургических производств, продуктов газификации углей.[3]

Кроме спиртовых возможно применение эфирных топлив. Они близки по физико-химическим свойствам к бензину. Однако высокая стоимость производства и ограниченность сырьевой базы не дают возможности использовать их как самостоятельное топливо.

В связи с кризисом добычи нефти в Украине в последние годы широкое применение получили нефтяной и природный газы. Преимущества газовых топлив для автотранспорта очевидны. Одинаковое агрегатное состояние топлива и воздуха, узкий компонентный состав позволяют отказаться от переобогащения смеси на холостом ходу, исключает попадания в цилиндры жидкого топлива, более высокий КПД. Все это обеспечивает более низкий уровень выбросов. Выбросы оксидов углерода уменьшаются в 3 - 5 раза, углеводородов и оксидов азота - до 1,5 раз. В Украине уже появились специализированные станции по заправке газами в сжатом и сжиженном состоянии, а автопарк, использующий в качестве горючего газообразное топливо, увеличивается.

Третий подход характеризуется созданием дополнительных устройств, без изменения конструкции существующей топливной системы, позволяющий уменьшать количества токсичных компонентов газа путем их дожигания или поглощения.

Четвертый подход. В городах до 50% времени двигатель работает на токсичных нетяговых режимах, холостом ходу и в режиме торможения. Фирмой "Фольксваген" предложена система "старт - стоп", позволяющая полностью отключать двигатель на этих режимах. [3] Имеются много вариантов схем рекуперации энергии торможения, однако аккумуляторы такого рода обладают ограниченной энергоемкостью, сложны в изготовлении и управлении.

Однако, на наш взгляд, особого внимания заслуживают методы нейтрализации выхлопов ДВС. В отличие от уже рассмотренных выше приемов уменьшения

количества токсичных веществ в отработавших газах методы нейтрализации никак не связаны с изменением конструкций двигателя, усовершенствованием систем питания и зажигания в автомобиле. Суть их заключается в обезвреживании уже образовавшихся токсикантов различными способами. По способу обезвреживания методы делят на каталитические, термические и жидкостные. Все они применяются как дополнительное оборудование.

Особенностями **каталитической нейтрализации** у дизелей является необходимость их регенерации, поскольку сажа забивает активную поверхность катализатора, а выделяющийся серный ангидрид, взаимодействуя с носителем оксида алюминия Al_2O_3 , образует сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, который также забивает поры, тем самым снижает эффективность. Метод каталитической нейтрализации получил широкое распространение. Пригодность данного метода для любого вида транспорта делает его одним из популярных методов нейтрализации в мировой практике.

Термический нейтрализатор представляет собой теплоизолированный объем со специальной организацией течения отходящих газов, устанавливаемый в выпускной системе двигателя и осуществляющей термическое доокисление токсичных компонентов за счет собственного тепла отходящих газов. Термическая нейтрализация не зависит от вида сжигаемого топлива, наличия присадок и позволяет использовать в двигателях этилированный бензин. Повысить температуру отработавших газов в нейтрализаторе можно, уменьшив теплопотери применением проставок - экранов, теплоизоляцией корпуса нейтрализатора, использованием тепла реакции окисления, а также кратковременным уменьшением угла опережения зажигания. Для двигателей, работающих на обогащенных смесях, дополнительный воздух перед подачей его в реакционную камеру нейтрализатора необходимо подогревать. Воздух, идущий на дополнительное окисление предварительно нагревают горячими стенками двигателя.

Жидкостная нейтрализация получила широкое применение, как простой физико-химический способ воздействия на выхлопных газы дизелей. Процесс включает следующие стадии: улавливание мелкодисперсных частиц, адсорбцию, конденсацию и фильтрацию. Через слой жидкости пропускают отработавший газ, а газы охлаждаются до $40 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Водно-растворимые компоненты очищаемых газов - альдегиды, оксиды серы, оксиды азота при этом нейтрализуются, сажевые и другие дисперсные частицы улавливаются жидкостью, ослабляется интенсивность запаха выхлопов. Оксиды углерода и оксиды азота не обезвреживаются. Для повышения эффективности

применяют растворы Na_2SO_3 , Na_2CO_3 и гидрохинона. При таких условиях легко улавливается даже бензпирен.

Однако эксплуатация нейтрализатора дороже по сравнению с другими методами, так как требует каждосменного удаления и утилизацию растворов и шлама, промывки системы и заполнением свежей жидкостью.

Физико-химические основы катализа при очистке выхлопных газов ДВС

В простейшем случае мономолекулярной реакции, приводящей к изомеризации или диссоциации вещества А: Каталитическое превращение может включать следующие стадии:

1. физическая адсорбция;
2. хемосорбция продуктов реакции;
3. хемосорбция А;
4. физическая адсорбция продуктов реакции;

Физическая адсорбция (точка II) протекает с большой скоростью без энергии активации и приводит к равновесному покрытию поверхности катализатора. С повышением температуры равновесное покрытие уменьшается, и начиная с определенной температуры может непосредственно осуществляться хемосорбция. Хемосорбция реагирующего вещества осуществляется через активированный комплекс (точка I), энергия которого превышает энергию реагирующего вещества.

При хемосорбции (точка III) происходит смещение электронной плотности, приводящее к ослаблению или разрыву некоторых связей в молекуле реагирующего вещества и образованию новых связей с поверхностными атомами твердого катализатора.

Десорбция продуктов реакции также связана с энергией активации (ЕЗ), тем большей, чем выше теплота хемосорбции продуктов реакции. Десорбция физически адсорбированных продуктов реакции требует энергии активации, равной теплоте их физической адсорбции, которая много ниже теплоты хемосорбции, и поэтому покрытие поверхности катализатора физически адсорбированными продуктами реакции всегда очень близко к равновесному.

При хемосорбции в случаях бимолекулярные реакции гетерогенного катализа протекают по еще более сложным схемам в результате диссоциативной хемосорбции

реактантов, многократных превращений реагирующих веществ с выделением промежуточных продуктов в газовую фазу, взаимодействия промежуточных продуктов с реактантами и т.п. Это часто приводит к разнообразию конечных продуктов и сложным кинетическим закономерностям реакций гетерогенного катализа.

Методика проведения эксперимента

Оценка токсичности двигателей и исследование влияния регулировок, организации рабочего процесса и применения конструкции двигателя, а также системы каталитической нейтрализации на токсичность в основном производится экспериментально. Для решения этих пробелов нами была разработана стендовая установка на базе легкового автомобиля с бензиновым двигателем ГАЗ–24-01, снабженный системой очистки из платино-палладиево-родиевого катализатора на инертном блочном носителе из оксида алюминия. Нами была исследована зависимость токсичности газовых выхлопов в условиях каталитической очистки от рабочих параметров двигателя.

Количественно токсичность определялась как суммарная концентрация особо вредных: оксидов азота, оксида углерода и бенз(а)пирена. Выбор именно этих трех веществ сделан не случайно, а по степени воздействия на человеческий организм и по их доле в составе выхлопных газов. Так, например, опасность воздействия оксидов азота заключается в том, что с влагой верхних дыхательных путей они образуют пары азотной и азотистой кислот. При сгорании 1 кг бензина выделяется до 55 г оксидов азота. При сгорании 1 кг дизельного топлива выделяется около 20..40 г оксидов азота. Оксид углерода, поступая в организм с вдыхаемым воздухом, снижает функцию кислородного питания, выполняемую кровью.

При сгорании 1 кг бензина выделяется 225 г оксида углерода, а при сгорании 1 кг дизельного топлива - около 20..30 г. Бенз(а)пирен является канцерогеном, при контакте его с живой тканью и постепенном накоплении он приводит к возникновению злокачественных опухолей. Количество же выделяющихся выхлопных газов и соответственно вредных компонентов в них зависит от регулировок двигателя, т.е. от организации процесса образования топливно-воздушной смеси. К их числу относятся: частота вращения коленчатого вала, угол опережения зажигания φ , давление в выпускном трубопроводе p_e и коэффициента избытка воздуха. Это в равной мере относится и к карбюраторным двигателям, и к дизельным.

На основании изученных различных литературных источников, был сделан вывод о том, что наиболее значимыми, т.е. оказывающими существенное влияние, являются три вышеперечисленных фактора - это угол опережения зажигания φ , давление в выпускном трубопроводе p_e и коэффициента избытка воздуха. Испытания проводились на специально оборудованных стендах с беговыми барабанами, имеющими тормозные устройства и инерционные массы. В процессе испытаний автомобиля выхлопные газы собирались в эластичные емкости (мешки), из которых выкачивался через газовый счетчик для определения их объема и осреднения концентраций токсичных компонентов.

Качественный анализ газов производился с помощью газоанализатора фирмы "Druger", а определение бенз(а)пирена производилось хроматографически. Зная количество выхлопных газов, вычислялась концентрация токсичных веществ в них. На данный момент получены результаты экспериментов, дающие наглядную оценку зависимости токсичности газов от настроек двигателя и, показывающие влияние каталитического реактора на их уменьшение. В дальнейшем, при помощи статистической обработки имеющихся данных мы рассчитываем получить уравнение, дающее зависимость токсичности газов от регулировок двигателя.

После проведения всех регулировок двигателя тщательно протерли внутреннюю часть выходного участка выхлопной трубы автомобиля, чтобы бенз(а)пирен, осевший вместе с сажей на ее стенках после проведения какой-либо предыдущей эксплуатации автомобиля, не вносил погрешность в определение бенз(а)пирена. После завершения всех подготовительных работ проводятся испытания и отбор проб бенз(а)пирена из отработавших газов автомобилей в соответствии с [4].

Отработавшие газы пропускают через систему отбора непрерывно в течение испытаний (четыре последовательно проведенных ездовых цикла). При этом регистрируют температуру давление перед фильтром и проводят их регулировку до нужных величин с помощью изменения расхода охлаждающей воды и параметров вытяжной системы. Отбор проб бенз(а)пирена из отработавших газов исследуемого автомобиля проводят трижды, при этом производить какие либо регулировки двигателя между испытаниями не допускается.

В лаборатории все составляющие отбора (фильтр, конденсат и смыв) тщательно готовятся к анализу. Фильтр вынимают из конверта, помещают в чистый тонкостенный стакан из нержавеющей стали и заливают его перегнанным бензолом. Стакан с бензолом и фильтром помещают в ультразвуковую установку УЗУ - 0,25, имеющую

частоту колебания 18 кГц. Включаем установку и экстрагируем фильтр в течение 15 мин. После этого выключаем ультразвуковую установку. Выливаем бензол в колбу с притертой крышкой, заливают в стакан чистый перегнанный бензол, снова помещают в него фильтр и еще раз экстрагируют в течение 15 мин. После экстрагирования выливают бензол в ту же колбу, в которую был вылит бензол первого экстрагирования. Конденсат дважды экстрагируют на Шюттель-аппарате [7] в 100 мл перегнанного бензола с последующим отделением бензола от конденсата в делительной воронке.

Отделенный бензол переливают в чистую колбу с притертой пробкой. Вата (ткань), используемая при смыве холодильника, дважды экстрагируется в ультразвуковой установке (аналогично экстрагированию фильтра) и их экстракт переливается в чистую колбу с притертой пробкой. В ту же колбу выливают и бензольные смывы холодильника. При малых концентрациях бенз(а)пирена в бензольном экстракте из фильтра, конденсате либо смыве холодильника они концентрируются на ротационном вакуумном испарителе до объема 10 мл. До проведения анализа экстракты хранят в темном прохладном месте в пробирках с притертыми пробками.

Литература

1. Бучин В.Н. Обезвреживание дизельного выхлопа с помощью каталитических нейтрализаторов. - М.:Знание, 1969.-247 с.
2. Богдаевский О.А. Пламенные нейтрализаторы дизельного выхлопа. - В кн.: Токсичность двигателей внутреннего сгорания и пути ее снижения. - М.:Энергия, 1966. -450 с.
3. Васильковский В.Е. Жидкостные очистители отработавших газов карбюраторных двигателей. - В кн.: Механизация и автоматизация горных работ. Караганда, 1971, №7.
4. Демченко О.Н. Пути уменьшения вредности отработавших газов карбюраторных двигателей. - М.: (НИИНавтопром), 1966. - 235 с.
5. Жигалин О.И., Лупачев П.Д. Снижение токсичности автомобильных двигателей. - М.: Транспорт, 1985. - 120 с.
6. Звонов В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. - М.: Машиностроение, 1973. - 200 с.

7. Эффективность сжигания топлив и экология (энергоустановки и автомобили): Сб. науч. ст. НАН Украины. Ин-т проблем машиностроения; Отв. ред. Подгорный А.Н., Канило П.М. - Харьков, 1993. - 205 с.