

УДК 504.3.054

Н.А. Печеницина, Р.Б. Рашевский, Е.С. Ширинкина

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ЗА СЧЕТ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Представлена характеристика процесса образования выхлопных газов при сгорании топлива в двигателях внутреннего сгорания. Проведена качественная оценка влияния выхлопных газов на объекты окружающей среды и организм человека. Приведены теоретические исследования каталитической нейтрализации выхлопных газов. Выявлены преимущества и недостатки применения систем каталитической нейтрализации на автомобильном транспорте.

Ключевые слова: катализатор, выхлопные газы, двигатель внутреннего сгорания.

Проблема загрязнения атмосферного воздуха выбросами автомобильного транспорта является одной из основных экологических проблем Пермского края. Ежегодно в Пермском крае от передвижных источников выбросов в атмосферу поступает порядка 218–293 тыс. т загрязняющих веществ в год. Для г. Перми эта цифра составляет порядка 55–65 тыс. т в год или 60–65 % от общего валового выброса загрязняющих веществ на территории города¹. В состав выхлопных газов входит широкий перечень загрязняющих веществ, основными из которых являются оксиды азота, оксиды углерода, углеводороды, негативно влияющие на качество атмосферного воздуха на урбанизированных territori-

¹ Официальный сайт Управления Росприроднадзора по Пермскому краю [Электронный ресурс]. URL: <http://prirodnadzor.perm.ru> (дата обращения: 23.10.2014).

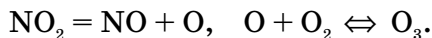
ях и вызывающие при постоянном вдыхании серьезные отклонения в состоянии здоровья населения. В связи с чем актуальной является разработка мероприятий по снижению эмиссий токсичных примесей с выхлопными газами в атмосферный воздух.

В ходе анализа процесса образования выхлопных газов было установлено, что при идеальном сгорании стехиометрической смеси углеводородного топлива с воздухом продукты сгорания должны состоять из диоксида углерода (CO_2), паров воды (H_2O) и азота (N_2). Однако в реальных условиях в состав выхлопных газов автомобильного двигателя внутреннего сгорания (ДВС) входят следующие группы веществ:

- продукты неполного сгорания (окись углерода, альдегиды, кетоны, углеводороды (включая канцерогенные), водород, перекисные соединения, а также твердые частицы – сажа);
- окислы азота (продукты термических реакций между азотом и кислородом);
- соединения неорганических веществ, в том числе окисные, присутствующих в топливе (сернистый ангидрид, соединения свинца);
- избыточный кислород.

Оксиды азота (NO_x), поступающие в атмосферный воздух с отработавшими газами ДВС, принимают участие в образовании фотохимического смога.

Опасность для здоровья населения представляет монооксид азота (NO), поскольку оказывает непосредственное влияние на нервную систему человека, вызывая паралич и судороги. Диоксид азота (NO_2) вызывает поражение дыхательных путей и отек легких. Кроме того, диоксид азота разлагается под действием света ($h\nu$) на NO и атомарный кислород (O), участвующий в синтезе озона:



CO является одним из самых ядовитых загрязнителей воздуха и представляет высокую опасность для человека, существенно снижая доставку кислорода к органам и тканям организма, в результате чего в организме возникает кислородное голодание.

Углеводороды (C_xH_y), вступая под воздействием солнечного света в реакцию с озоном, становятся одним из основных компонентов смога. Высокая концентрация углеводородов оказывает негативное влияние на легкие и сердечно-сосудистую систему, а также повышает риск развития онкологических заболеваний у населения [1].

Для снижения концентрации вредных веществ в отработавших газах ДВС в 70-х гг. XX в. было предложено применять каталитические нейтрализаторы выхлопных газов. Благодаря применению каталитических нейтрализаторов, в США уже к началу 80-х гг. XX в. удалось добиться многократного снижения уровня содержания оксида углерода в отработавших газах с 73 до 3,4 г на 1,5 км пробега автомобиля [2].

В Российской Федерации широкое применение каталитических нейтрализаторов началось только в 2005 г., благодаря ратификации единого европейского стандарта Евро-2, нормирующего содержание вредных веществ в отработавших газах ДВС. С 2005 г. по настоящее время в нашей стране были также ратифицированы стандарты Евро-3 и Евро-4, что сказывается на снижении вредных выбросов от автомобилей на всей территории нашей страны. Согласно данным Федеральной службы государственной статистики по Пермскому краю², начиная с 2005 г. доля вредных выбросов в атмосферу, приходящихся на автомобильный транспорт, имеет устойчивую тенденцию к снижению: так, в 2005 г. на автомобильный транспорт приходилось 55,3 % вредных выбросов, а в 2012 г. этот показатель снизился до 36,1 % (рис. 1).

Современные каталитические нейтрализаторы представляют собой набор тонких сот, покрытых специальным материалом-катализатором. Нейтрализаторы позволяют без значительных изменений в конструкции двигателя существенно снизить токсичность отработавших газов двигателя внутреннего сгорания за счет эффективного снижения количества CO , C_nH_m и NO_x [3].

В основе процессов, протекающих на катализаторах, лежат процессы автоматизации и ионизации кислорода, после чего его способность химически взаимодействовать с окисью углерода

² Официальный сайт Федеральной службы государственной статистики [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gks.ru/> (дата обращения: 23.10.2014).

резко возрастает. Дальнейший процесс окисления оксида углерода происходит в каталитическом преобразователе (Pt/Pd – платина-палладий). Именно такая система в настоящее время повсеместно выбрана для уменьшения выбросов CO в атмосферу.

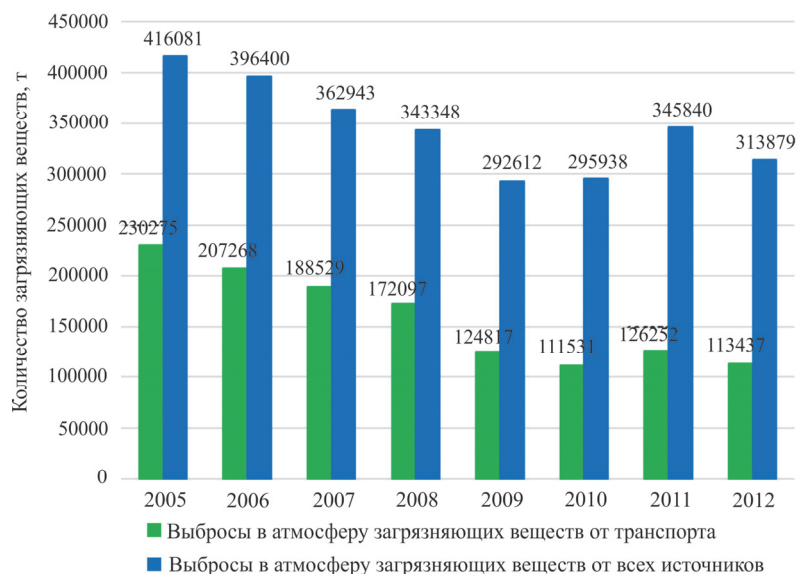
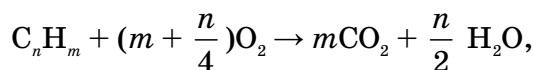
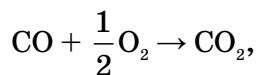
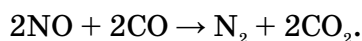


Рис. 1. Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ в Пермском крае за 2005–2012 гг.

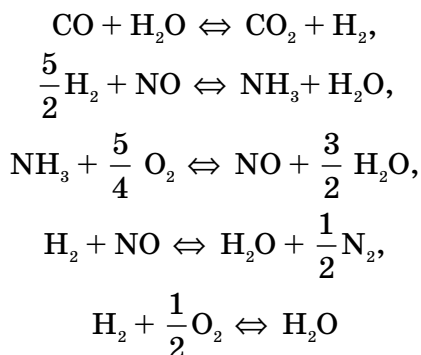
Сущность процессов каталитической нейтрализации заключается во взаимодействии токсичных компонентов отработавших газов между собой или с избыточным кислородом, в результате чего опасные для окружающей среды и здоровья человека соединения трансформируются в менее токсичные компоненты. В основном каталитические процессы связаны с окислением оксида углерода и углеводородов:



а также восстановлением оксида азота другими продуктами неполного сгорания топлива, главным образом оксидом углерода:



Кроме того, между компонентами отработавших газов и кислородом может протекать целый ряд побочных химических реакций, в частности:



и некоторые другие.

При относительно невысоких температурах в выпускном тракте ДВС (300–800 °С) скорость этих процессов невелика, и за время пребывания в системе выпуска состав газов изменяется незначительно. При этом количество вещества катализатора остается неизменным.

Для ускорения протекающих реакций используют катализаторы, которыми являются вещества, способные увеличивать скорость реакции, приводящей к получению желаемого продукта.

В зависимости от способности инициировать те или иные реакции катализаторы делят на следующие виды:

- окислительные, на которых преимущественно протекают реакции окисления углеводородов и окиси углерода;
- восстановительные, используемые для восстановления окиси азота;
- трехкомпонентные или бифункциональные, которые могут быть применены для нейтрализации всех трех основных токсичных соединений и сочетают одновременно функции окислительных и восстановительных катализаторов [4].

Приведенная классификация является условной. По существу, на всех катализаторах происходят окислительно-восстановительные процессы. В большинстве случаев один и тот же катализатор в зависимости от состава газового потока, в первую очередь от содержания кислорода, может быть окислительным, восстановительным или трехкомпонентным.

Выбор катализатора должен осуществляться с учетом ряда параметров, основными из которых являются активность, селективность и объемная скорость. Активность – свойство катализатора ускорять химическую реакцию. Активность обычно характеризуется степенью превращения реагирующих компонентов при определенной температуре:

$$\eta = \Delta c / c_0,$$

где c_0 – исходная концентрация реагентов (реагирующего компонента); Δc – изменение концентрации компонента в газовой смеси; η – степень превращения реагирующего компонента при температуре T .

Селективность катализатора – это свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из нескольких возможных направлений. В рассматриваемом случае под понятием селективность подразумевается активирование только тех реакций между компонентами отработавших газов и кислородом, в результате которых получают нетоксичные соединения.

Такой параметр, как объемная скорость каталитического процесса, определяет удельную газовую нагрузку на катализатор. В некоторых случаях вместо объемной скорости используют время пребывания, т.е. время прохождения через катализатор объема газов, равного объему катализатора:

$$\tau = 3600 / V,$$

где τ – время пребывания; V – объемная скорость. Чем меньше время пребывания, тем большее количество газа по объему может быть обработано на катализаторе в единицу времени.

Для составления различных катализаторов и оценки изменения их эффективности в процессе работы обычно используют зависимость между степенью превращения и температурой, при которой достигается заданная степень превращения (рис. 2, 3). Чем больше кривая $x_\tau = f(T)$ сдвинута влево, тем эффективнее протекают каталитические процессы на режимах, характеризующихся низкой температурой отработавших газов [5]. К таким режимам относятся режимы работы при прогреве двигателя и на холостом ходу. Как правило, на этих режимах отработавшие газы характеризуются повышенной концентрацией окиси углерода и углеводородов.

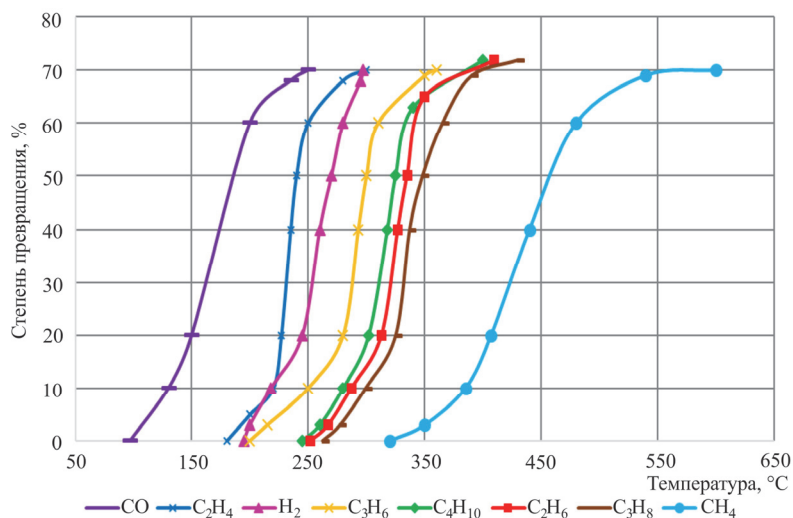


Рис. 2. Зависимость степени превращения окиси углерода, углеводородов и водородов на поверхности катализатора окисного типа от температуры реакции

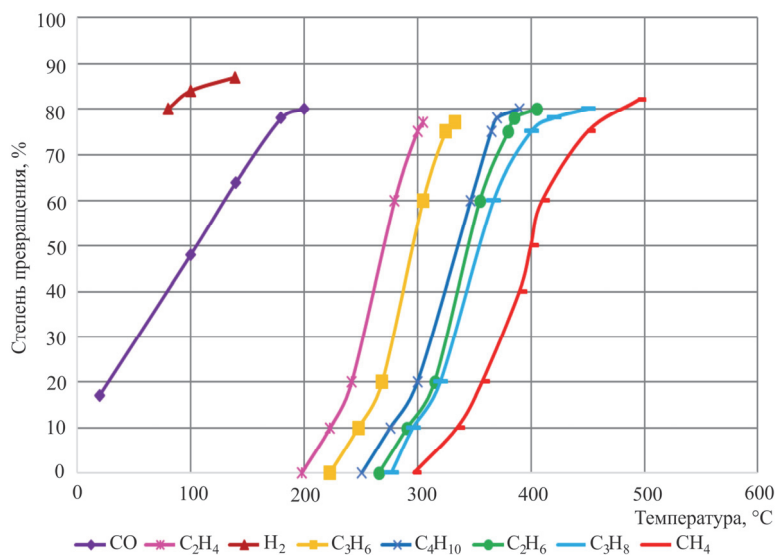


Рис. 3. Зависимость степени превращения окиси углерода, углеводородов и водородов на поверхности катализатора из благородного металла от температуры реакции

Окисление водорода и окиси углерода происходит при более низких температурах, чем окисление углеводородов, для которых температура, при которой достигается заданная степень превра-

щения, повышается по мере перехода от непредельных углеводородов к предельным и с уменьшением числа углеродных атомов в молекулах. Максимальное значение температуры соответствует окислению наиболее стабильного из углеводородов – метана (CH_4).

Несмотря на общий положительный эффект, который заключается в существенном снижении содержания вредных веществ в выхлопных газах ДВС, в процессе нейтрализации на катализаторе может протекать ряд побочных реакций, в результате которых образуются соединения или промежуточные продукты, которые не только могут существенно снижать эффективность процесса нейтрализации, но и представлять серьезную опасность для окружающей среды.

Одним из таких соединений являются аммиак NH_3 , который образуется при восстановлении окиси азота водородом, и серный ангидрид SO_3 , который выделяется при окислении двуокиси серы. Помимо этого, сера, содержащаяся в автомобильном топливе и маслах, является источником образования двуокиси серы в отработавших газах. В зависимости от условий очистки нефтепродуктов содержание серы в топливе может достигать 0,3 % от массы. В присутствии кислорода диоксид серы окисляется на катализаторе до триоксида, который, взаимодействуя с парами воды, образует аэрозоли серной кислоты. Отрицательным явлением также следует считать и восстановление двуокиси серы до сероводорода H_2S , который является еще более токсичным соединением, чем окись углерода и двуокись серы.

На основании выполненных теоретических исследований можно сделать следующие выводы:

1. Ратификация стандартов Евро-2,3,4 и широкое внедрение систем каталитической нейтрализации на автомобильном транспорте позволила достичь многократного снижения выбросов вредных веществ в атмосферу.

2. Применение катализаторов обеспечивает снижение содержания оксида углерода, оксидов азота и углеводорода в отработавших газах ДВС. Так, в период с 1990 г. по настоящее время, в районе крупных магистралей приземные концентрации углекислого газа снизились в 1,34 раза, а приземные концентрации оксидов азота снизились в 2 раза.

3. На сегодняшний день применение каталитической нейтрализации обеспечивает значительное снижение выбросов углеводородов, оксида углерода и оксидов азота с отработавшими газами при условии точного управления процессом сгорания топливной смеси в ДВС. Однако существует проблема образования промежуточных продуктов в ходе таких побочных реакций, как восстановление оксидов азота до аммиака, окисление оксидов серы до сернистого ангидрида или сероводорода, образование аэрозолей серной кислоты при окислении диоксидов серы в присутствии кислорода. В связи с чем необходимо совершенствование методов каталитической нейтрализации, а также проведение соответствующих практических и теоретических исследований.

Библиографический список

1. Аргучинцева А.В., Аргучинцев В.К., Лазарь О.В. Оценка загрязнения воздушной среды городов автотранспортом // География и природные ресурсы. – 2009. – № 1. – С. 131–137.
2. Жегалин О.И., Китросский Н.А., Панчишный В.И. Каталитические нейтрализаторы транспортных двигателей. – М.: Машиностроение, 1999. – 243 с.
3. Грабовская Н.Н., Боков К.С. Корректность сравнения эффективности каталитической очистки газов // Ползуновский альманах. – 2009. – Т. 1, № 3. – С. 106–110.
4. Лукьянов С.В. Оценка загрязнения воздушной среды в окрестности автомагистрали при неблагоприятных метеоусловиях [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3 (41). – URL: www.science-education.ru/103-6122.
5. Лешаков И.А., Кравченко И.Н., Ерофеев М.Н. Математическая модель расчета основных параметров каталитических нейтрализаторов // Modern High Technologies. – 2013. – № 5. – С. 76–80.

References

1. Arguchintseva A.V., Arguchintsev V.K., Lazar O.V. Otsenka zagryazneniya vozduшной sredy gorodov avtotransportom [Assessment of urban air pollution by transport]. *Geografiya i prirodnye resursy*, 2009, no. 1, pp. 131–137.
2. Zhegalin O.I., Kitrossky N.A., Panchishnyy V.I. Kataliticheskie neytralizatory transportnykh dvigateley [Catalytic converters of transport engines]. Moscow: Mashinostroenie, 1999. 243 p.
3. Grabovskaya N.N., Bokov K.S. Korrektnost sravneniya effektivnosti kataliticheskoy ochistki gazov [Correct comparison of the efficiency of the catalytic gas cleaning]. *Polzunovskiy Almanakh*, 2009, vol. 1, no. 3, pp. 106–110.
4. Lukyanov S.V. Otsenka zagryazneniya vozduшной sredy v okrestnosti avtomagistrali pri neblagopriyatnykh meteosloviyakh [Assessment of air pollution in the vicinity of the highway during adverse weather conditions]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no. 3 (41).

5. Leshakov I.A., Kravchenko I.N., Erofeev, M.N. Matematicheskaya model rascheta osnovnykh parametrov kataliticheskikh neytralizatorov [A mathematical model to calculate the main parameters of catalytic converters]. *Modern High Technologies*, 2013, no. 5, pp. 76–80.

Получено 28.10.2014

N. Pechenitsina, R. Rashevskiy, E. Shirinkina

DECREASE OF EXHAUST GASES TOXICITY DUE TO PROCESSES OF CATALYTIC NEUTRALIZATION

An analysis of the formation of exhaust gases during the combustion of fuel in internal combustion engines is made. An assessment of the impact of exhaust gases on the environment and the population is represented. Also the article presents the results of Catalytic neutralization process assessment. The advantages and disadvantages of the use of Catalytic Systems in internal combustion engines are defined.

Keywords: catalytic converter, exhaust gases, internal combustion engine.

Печеницина Наталья Андреевна (Пермь, Россия) – студент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: nataly-pechenitsyna@mail.ru).

Рашевский Роман Борисович (Пермь, Россия) – студент кафедры автоматики и телемеханики Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: roman@rashevskiy.com).

Ширинкина Екатерина Сергеевна (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: shirinkina-e@eco.pstu.ac.ru).

Pechenitsina Natalya (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: nataly-pechenitsyna@mail.ru).

Rashevskiy Roman (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: roman@rashevskiy.com).

Shirinkina Ekaterina (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: shirinkina-e@eco.pstu.ac.ru).