

И. П. Васильев, канд. техн. наук

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ДИЗЕЛЕЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТОПЛИВ

Постановка проблемы

Развитие двигателестроения связано с разработкой новых рабочих процессов и использованием альтернативных топлив. Ужесточение норм на вредные выбросы с отработавшими газами (ОГ) требует создания усовершенствованных систем нейтрализации, что, в свою очередь, влияет на уровень вредных выбросов и парниковых газов, а в некоторых случаях и появление новых веществ в ОГ.

Например, использование биодизельного топлива, позволяет существенно снизить дымность ОГ, по сравнению с дизельным топливом, но при этом уменьшается дисперсность твердых частиц в ОГ, которые усиливают отрицательное воздействие на организм человека [1, 2].

Поэтому контроль над выбросами двигателей при использовании альтернативных топлив, и оснащенных новыми системами нейтрализации ОГ, является актуальной проблемой.

В работе [2] уже было рассмотрено комплексное воздействие вредных и парниковых газов, но рассматривались особенности работы современных систем нейтрализации в двигателях при работе на CH_4 и H_2 , в частности, селективной каталитической нейтрализации (СКВ). За рубежом она широко известна под название Selective Catalytic Reduction (SCR). Побочной реакцией в СКВ, которая получает широкое распространение в автомобилях, является образование парникового газа N_2O [3,4].

В этом свете возникает задача оценки вклада остаточных газов-восстановителей и N_2O в общий парниковый ущерб ОГ двигателей при работе на различных топливах и рассмотрение мероприятий по их уменьшению.

Восстановление оксидов азота ОГ

В настоящее время наиболее эффективным способом снижения NO_x в ОГ является химическая реакция NH_3 -SCR (рис. 1).

Вначале, находящийся в ОГ NO окисляется на катализаторе до NO_2 , CO до CO_2 и CH до CO_2 и H_2O , производится подача раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в нейтрализатор и его предварительное разложение на катализаторе на CO_2 и NH_3 . Последний восстанавливает NO и NO_2 до N_2 и H_2O , а ос-

таточный NH_3 окисляют на катализаторе до N_2 и H_2O .

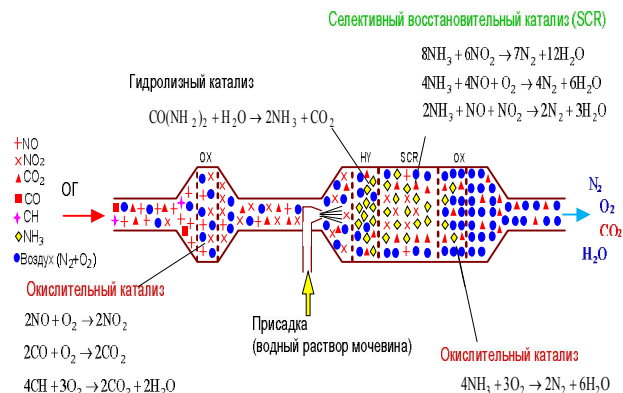


Рис. 1. Схема химической реакции NH_3 -SCR

Предпочтение использованию NH_3 , продукта разложения мочевины объясняется безопасностью, простотой хранения жидкой мочевины, возможностью создания удобных заправок.

В свою очередь, это имеет определенные недостатки: необходимо обеспечить качественное разложение мочевины и перемешивание NH_3 с ОГ при температуре замерзания водного раствора мочевины 32,5 % по массе – 11°C . Водный раствор уменьшает температуру в нейтрализаторе, что приводит к снижению эффективности очистки.

Методика оценки влияния парниковых газов

Суммарный экономический парниковый ущерб от ОГ двигателя в грн/(кВт·ч) предлагается определять по формуле:

$$C_{\text{парн}}^{\Sigma} = \delta \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (W_i \cdot K_i \cdot C_i) \cdot V_{\text{ОГ}} \cdot 10^{-6} / N_e, \quad (1)$$

где δ – размерный коэффициент, служащий для перевода бальной оценки ущерба от парниковых газов в стоимостную, принимается равным средней стоимости 1 кг CO_2 в 2011 году 0,16 грн/кг (15 €/т); W_i – индекс парникового воздействия i -компонента; K_i – коэффициент пересчета объемной концентрации в массовую i -компонента; C_i – объемная концентрация i -компонента, %; $V_{\text{ОГ}}$ – расход отра-

ботавших газов, приведенный к нормальным условиям, л/ч; N_e – мощность двигателя, кВт.

Данная величина не всегда может быть определена из-за отсутствия ряда показателей. Часто интерес представляют не абсолютные значения ущерба, а относительное воздействие каждого из парниковых газов ОГ, которые предлагается определять в относительных единицах парникового воздействия Global Warming Potential (GWP) по формуле:

$$GWP_{\text{парн}}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^{i=n} (W_i \cdot K_i \cdot C_i). \quad (2)$$

Для расчетов коэффициенты парниковых газов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты для расчета парникового ущерба

Химическая формула	W_i	K_i
CO ₂	1	19,63
NO	12	13,39
NO ₂	12	20,53
N ₂ O	296	19,63
CO	4	12,49
Газы-восстановители		
NH ₃	6	7,59
CH ₄	23	7,14
H ₂	0	0,892

Источники образования N₂O

Наряду с образованием N₂O из почвы и с водных поверхностей, источником N₂O являются и

ДВС [5]. NO_x образуются по разным механизмам, одним из которых является «N₂O», при котором происходит реакция образования N₂O с последующим доокислением до NO. При низких температурах и бедных смесях существенный вклад в образование оксидов азота может вносить механизм «N₂O» (до 40 %). В этом случае высокая вероятность наличия остаточной N₂O. Также в зависимости от режимов работы двигателя может меняться уровень образования NO₂ и составлять от 5% и 50% от общего уровня NO_x [6]. В табл. 2 приведены уровни выбросов NO_x различных двигателей на разных режимах работы.

На парниковый ущерб ОГ после камеры сгорания (до нейтрализатора) определяющее влияние оказывает содержание CO₂. Чем выше нагрузка, тем больше выделение CO₂ и растет парниковый ущерб. При этом обычный вклад N₂O в парниковый ущерб составляет от 0,7 до 4 %, и с уменьшением выделения CO₂ эта величина несколько возрастает [6, 7]. При использовании катализатора NH₃-SCR на некоторых режимах выявлено повышение выделения N₂O, что является следствием побочной реакции [3]. При выделении 100 млн⁻¹ N₂O, парниковый ущерб возрастает на 39 %.

Весьма привлекательным является использование в качестве топлив газов (CH₄ и H₂), являющимися восстановителями NO_x. Но при работе на этих топливах также зафиксировано образование N₂O на катализаторах [8, 9].

Таблица 2. Состав парниковых газов и парниковый ущерб ОГ двигателей

Показатели	Концентрации газов					Парниковый ущерб газов					
	NO	NO ₂	N ₂ O	CO ₂	CH ₄	GWP _{NO}	GWP _{NO₂}	GWP _{N₂O}	GWP _{CO₂}	GWP _{CH₄}	GWP _Σ
Газы											
Единицы	чнм	чнм	чнм	%	чнм	GWP					
При работе на ДТ после камеры сгорания [6]											
Двигатель А1	53	170	1,6	6,8		0,9	4,2	0,9	133,5		139,5
Двигатель В1	88	113	2	4,6		1,4	2,8	1,2	90,3		95,7
Двигатель С1	155	46	2	3,1		2,5	1,1	1,2	60,9		65,7
NO=93% об., NO ₂ =5% об., N ₂ O=2 % об. (для NO _x =500 чнм) [7]											
Двигатели	465	25	10	6,8		7,47	0,62	5,81	133,5		147,4
При работе на ДТ, катализатор V2, T=250°C [3]											
До катализатора	410	0	2	6,8		6,6	0	1,2	133,5		141,3
После катализатора		220	100	6,8		0	5	58,1	133,5		196,6
Изменение, %											39
При работе на CH ₄ [8]											
До катализатора	234			6,7	881	4			132	14	150
После катализатора	94			6,7	696	1,6			132	11	145,6
При работе на H ₂ с учетом выделения CO ₂ [9]											
До катализатора	500			10		8,5			196		205
После катализатора	75		38	10		1,3		22	196		220
При работе на H ₂ без учета выделения CO ₂ [9]											
До катализатора	500			0		8,5			0		8,5
После катализатора	75		38	0		1,3		22	0		23,3

При использовании в качестве топлива CH_4 при полном удалении остаточного CH_4 парниковый ущерб уменьшается на 11...26 %.

При сгорании H_2 , образовавшийся N_2O и остаточный NO_x , приводит к увеличению парникового ущерба на 7,3 %. Если допустить, что в перспективных двигателях, работающих на H_2 , не будет образовываться CO_2 , то парниковый ущерб после нейтрализатора снизится почти в 10 раз с 220 до 23 GWP.

Методика определения N_2O

За рубежом определение NO_x с их идентификацией (NO , NO_2 , N_2O) является востребованным, что привело к созданию приборов по их определению с погрешностью ± 1 чнм.

В данных исследованиях использовалась методика определения N_2O , предоставленная кафедрой «Химическая технология неорганических веществ, катализа и экологии» НТУ ХПИ д. т. н. Савенковым А. С. и д. т. н. Близнюк О. Н.

Методика заключается в последовательном удалении из газа влаги, NO и NO_2 , а оставшиеся N_2O определяется газохроматографическим способом.

Установка для исследования SCR

Для исследования процесса SCR была модернизирована ранее созданная установка для подачи восстановителя, как в газовой, так и в жидкой фазах (рис. 2). На данной установке были исследованы в качестве восстановителей: NH_3 в газовой фазе,

водный раствор 32,5 % масс. мочевины, водный раствор 10 % масс. NH_3 . Топлива: ДТ и БТ.

Результаты исследований

Результаты исследований представлены в табл. 3. Согласно результату №1 после нейтрализатора происходит увеличение выделения CO_2 из-за окисления CO и дисперсных частиц, содержащих углерод. Общий парниковый ущерб снижается на 2,1 %, и если полностью удалить остаточный NH_3 , эта величина поднимется до 2,8 %, всего на 0,7 %.

Целью сравнения результатов №2 и №3 было определение влияния БТ на изменение парникового ущерба. Во время испытаний было заменено ДТ на БТ при сохранении прежних параметров нейтрализатора. Считается, что при сгорании биотоплив, образовавшийся CO_2 парниковый ущерб не наносит, так как он участвует в естественном круговороте, а не добавляется, как это происходит при сжигании ископаемых топлив. Парниковый ущерб, в этом случае, снизился на 98 %.

Результаты №4 и №5 позволяют оценить влияние на парниковый ущерб CO_2 различного происхождения.

В SCR мочевины разлагается на аммиак и CO_2 (рис. 1). Обычно, для производства мочевины используется природный метан, поэтому этот CO_2 оказывает парниковое воздействие. Для устранения данного источника парникового газа предлагается получать мочевины из биометана.

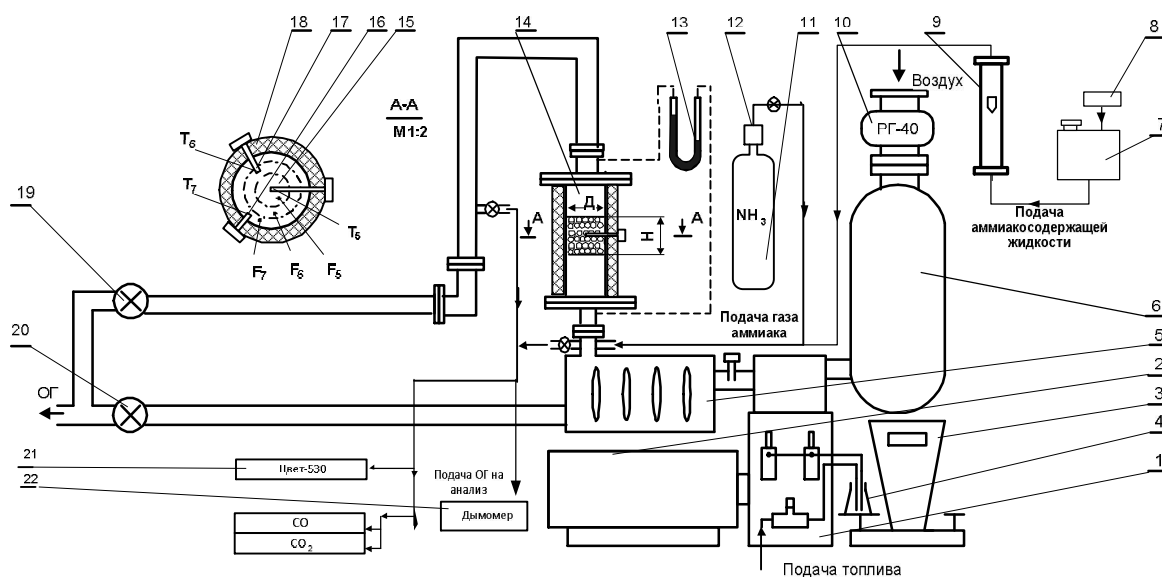


Рис. 2. Схема установки для исследования SCR с восстановителями в разных фазах:

1-дизель; 2-электродвигатель (генератор); 3-весы; 4-мерная колба; 5-нагреватель ОГ; 6-воздушный ресивер; 7-емкость с аммиакосодержащей жидкостью; 8-компрессор; 9-расходомер; 10-газовый счетчик; 11-баллон с аммиаком; 12-расходомер аммиака; 13-водяной манометр; 14-каталитический реактор; 15, 16, 17-термопары; 18-теплоизоляция; 19, 20-газовые краны; 21-хроматограф "Цвет-530"; 22-дымомер ИДС-3С

Таблица 3. Влияние топлива и остаточного NH₃ на парниковый ущерб

Показатели	Концентрации газов				Парниковый ущерб газов				
	NO _x	CO ₂	CO	NH ₃	GWP _{NO_x}	GWP _{CO₂}	GWP _{CO}	GWP _{NH₃}	GWP _Σ
Единицы	чнм	%	чнм	чнм	GWP				
(Результат №1) Дизель 2Ч8,5/11, n=1000 об/мин, диаметр каталитического реактора 120 мм, высота 126 мм; катализатор–меднохроммоокисный, объемная скорость 22000 ч ⁻¹ , температура катализатора 400°С. Восстановитель: NH ₃ со 100% избытком по отношению к NO _x . Дизельное топливо.									
До катализатора	543	6,5	495		9,2	127,6	2,5		139
После катализатора	82	6,7	480	222	1,4	131,5	2,4	1	136
Изменение	85	-3,1	3		85	-3,1	3		2,1
(Результат №2) Дизель 1Ч8,5/11, n=1000 об/мин, диаметр каталитического реактора 120 мм, высота 126 мм; катализатор–меднохроммоокисный, объемная скорость 11000 ч ⁻¹ , температура катализатора 353°С. Восстановитель: водный раствор NH ₃ со 100% избытком аммиака по отношению к NO _x . Дизельное топливо.									
До катализатора	470	12,7	753		8	249,4	3,8		261
После катализатора	234	12,8	733	483	4	251,3	3,7	2,2	261
Изменение	50	-0,8	2,7		50	-0,8	2,7		
(Результат №3) Дизель 1Ч8,5/11, n=1000 об/мин, диаметр каталитического реактора 120 мм, высота 126 мм; катализатор–меднохроммоокисный, объемная скорость 11000 ч ⁻¹ , температура катализатора 364°С. Восстановитель: водный раствор NH ₃ со 100% избытком NH ₃ по отношению к NO _x . Биодизельное топливо.									
До катализатора	512				8,7				8,7
После катализатора	144			483	2,4			2,2	4,6
Изменение	72				72				46,5
(Результат №4) Дизель 1Ч8,5/11, n=1000 об/мин, диаметр каталитического реактора 120 мм, высота 126 мм; катализатор–меднохроммоокисный, объемная скорость 11000 ч ⁻¹ , температура катализатора 353°С. Восстановитель: водный раствор мочевины 32,5 % масс. со 100% избытком по отношению к NO _x . Биодизельное топливо. (С учетом CO ₂).									
До катализатора	512	12,7			8,7	249,4			258
После катализатора	144	12,85		743	2,4	252,3		3,4	258,1
(Результат №5) т. к. используется БТ, то CO ₂ не учитывается за исключением CO ₂ , образовавшегося при разложении мочевины									
До катализатора	512				8,7				8,7
После катализатора	144	0,0512		743	2,4	1		3,4	6,8

Удаление N₂O из ОГ

При использовании в качестве топлива CH₄ возможна реализация процесса CH₄-N₂O-SCR [8]. CH₄ из топливного баллона, на катализаторе CH₄-SCR восстанавливает NO и NO₂ до N₂, CO₂ и H₂O, а образовавшийся при побочных реакциях N₂O восстанавливают CH₄ на специальном катализаторе до N₂, CO и H₂O и окисляют на последней ступени катализатора остаток CH₄, CO и CH до CO₂ и H₂O.

Но наиболее перспективным, с точки зрения снижения парникового ущерба, является использование в качестве топлива и восстановителя H₂ по реакции H₂-N₂O-SCR. Теоретически продуктами сгорания H₂ является только вода и NO_x.

При эффективности нейтрализатора H₂-SCR по NO_x 85 % при уровне выбросов NO_x из цилиндра 500 чнм ОГ после нейтрализатора содержится 75 чнм NO_x (табл. 2). Кроме этого как побочная реакция образуется 38 чнм N₂O, которая увеличивает парниковый ущерб [9]. Это возможно устранить при использовании реакции H₂-N₂O-SCR (рис. 3).

В качестве газа-восстановителя используют H₂ из топливного бака, а образовавшиеся при побочных реакциях N₂O, восстанавливают также H₂ на катализаторе восстановления N₂O до N₂ и H₂O.

В этих схемах необходимо корректировать подачу газа-восстановителя с учетом его концентрации до нейтрализатора.

Если исключить образование CO₂, то парниковый ущерб существенно снизится. В перспективе, если подавать в камеру сгорания кислород не с воздухом, а отдельно, то образование NO_x будет полностью исключено и получен идеальный экологически чистый двигатель без CO₂ и NO_x.

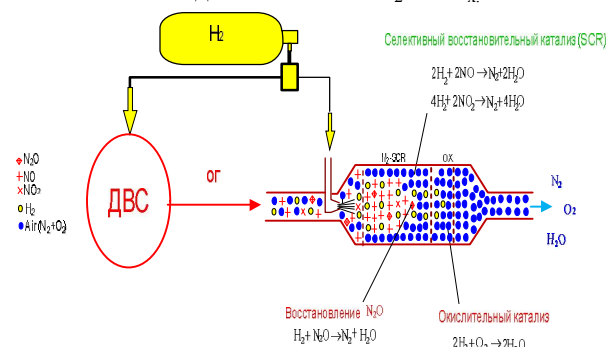


Рис. 3. Химические реакции H₂-N₂O-SCR

Заклучение

Совершенство двигателей и систем нейтрализации при использовании альтернативных топлив может приводить к изменению уровня выбросов и появлению новых вредных веществ и парниковых газов. Это требует наличие датчиков по их обнаружению и применения мер по нейтрализации. Эффективным способом снижения выбросов NO_x является SCR, но он одновременно может являться источником образования парникового газа N₂O в нейтрализаторах.

Перспективными восстановителями в SCR являются топлива, которыми могут быть CH₄ и H₂.

Современные нейтрализаторы должны уменьшать не только вредные выбросы, но и парниковый ущерб от ОГ путем использования катализаторов нейтрализации остаточных газов-восстановителей и N₂O при наличии системы диагностирования.

Список литературы:

1. *Fuel economy and environmental characteristics of biodiesel and low sulfur fuels in diesel engines* / J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, H. Stein, A. Hassaneen // *Landbauforschung Völknerode*. – 2005. – 2 (55). – S. 99–106. 2. Васильев И. П. Влияние топлив растительного происхождения на экологические и экономические показатели дизеля: монография / И. П. Васильев. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 237 с. 3. Walz Christian. *NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils: Doktors der Naturwissenschaften* / Christian Walz. – Karlsruhe, 2000. – 184 S. 4. Hausberger Stefan. *N₂O aus mobilen Quellen [Электронный ресурс] / Режим доступа: www.accc.gv.at/pdf/no-hausberger.pdf – 10.12.2011.* 5. *Исследование механизмов образования оксидов азота в условиях камеры сгорания* / В. А. Звонов, М. П. Гуриневич // *Двигатели внутреннего сгорания*. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. – № 1. – С. 29–33. 6. Wittzack Stefan. *Spektrometrische Bestimmung der NO₂-Konzentration im Abgas von Lastkraftwagen unter Verwendung eines elektrostatisch durchstimmbaren Fabry-Pérot-Filters zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauches und der Schadstoff-*

femissionen: Doktors der Ingenieurwissenschaften / Stefan Wittzack. – Kassel. – 2010. – 192 S. 7. *Nitrogen oxide sensor – Wikipedia, the free encyclopedia. [Электронный ресурс] / Режим доступа en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen_oxide_sensor /*. – 03.01.2011. 8. *Selective catalytic reduction of NO_x in real exhaust gas of gas engines using unburned gas. Catalyst deactivation and advances toward long-term stability* / J.A.Z. Pieterse, R.W. van den Brink, H. Top, F. Vollink K. Hoving // *Chemical Engineering Journal, ECN-RX – 06-053*. – 2006. – p. 23. 9. *Schott F.J.P. Entwicklung von Katalysatoren zur effizienten NO_x-Minderung bei tiefen Temperaturen im Abgas von Pkw-Dieselmotoren: Abschlussbericht Förderkennzeichen: BWI 23002 / F.J.P. Schott, S. Kureti // Universität Karlsruhe (TH) Institut für Technische Chemie und Polymerchemie. – Karlsruhe, 2007. – 47 S.*

Bibliography (transliterated):

1. *Fuel economy and environmental characteristics of biodiesel and low sulfur fuels in diesel engines* / J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, H. Stein, A. Hassaneen // *Landbauforschung Völknerode*. – 2005. – 2 (55). – S. 99–106. 2. Vasylyev I. P. *Vlijanie topliv rastitel'nogo proishozhdenija na jekologicheskie i jekonomicheskie pokazateli dizelja: monografija* / I. P. Vasil'ev. – Lugansk: VNU im. V. Dalja, 2009. – 237 S. 3. Walz Christian. *NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils: Doktors der Naturwissenschaften* / Christian Walz. – Karlsruhe, 2000. – 184 S. 4. Hausberger Stefan. *N₂O aus mobilen Quellen [Elektronnyj resurs] / Rezhim dostupa: www.accc.gv.at/pdf/no-hausberger.pdf – 10.12.2011.* 5. *Issledovanie mehanizmov obrazovanija oksidov azota v uslovijah kamery sgoranija* / V. A. Zvonov, M. P. Girinovich // *Dvigateli vnutrennego sgoranija*. – Har'kov: NTU «HPI», 2008. – № 1. – S. 29–33. 6. Wittzack Stefan. *Spektrometrische Bestimmung der NO₂-Konzentration im Abgas von Lastkraftwagen mit Dieselmotor unter Verwendung eines elektrostatisch durchstimmbaren Fabry-Pérot-Filters zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauches und der Schadstoffemissionen: Doktors der Ingenieurwissenschaften* / Stefan Wittzack. – Kassel. – 2010. – 192 S. 7. *Nitrogen oxide sensor – Wikipedia, the free encyclopedia. [Elektronnyj resurs] / Rezhim dostupa: en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen_oxide_sensor /*. – 03.01.2011. 8. *Selective catalytic reduction of NO_x in real exhaust gas of gas engines using unburned gas. Catalyst deactivation and advances toward long-term stability* / J.A.Z. Pieterse, R.W. van den Brink, H. Top, F. Vollink K. Hoving // *Chemical Engineering Journal, ECN-RX – 06-053*. – 2006. – p. 23. 9. *Schott F.J.P. Entwicklung von Katalysatoren zur effizienten NO_x-Minderung bei tiefen Temperaturen im Abgas von Pkw-Dieselmotoren: Abschlussbericht Förderkennzeichen: BWI 23002 / F.J.P. Schott, S. Kureti // Universität Karlsruhe (TH) Institut für Technische Chemie und Polymerchemie. – Karlsruhe, 2007. – 47 S.*

УДК 621.43.068.4

А. Н. Кондратенко, асп., А. П. Строков, д-р техн. наук, В. М. Семикин, инж.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ФИЛЬТРЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ДИЗЕЛЯ. ЧАСТЬ 2: ДОПОЛНЕНИЕ БАЗ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ МАТЕРИАЛОВ ФИЛЬТРА И РАБОЧЕГО ТЕЛА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ КРАЕВЫХ УСЛОВИЙ

Постановка проблемы и анализ литературных источников

В предыдущих публикациях авторами описаны разработанная новая конструкция и способ функционирования фильтра твердых частиц (ФТЧ)

дизеля. Также описана математическая модель процесса движения отработавших газов (ОГ) дизеля в полостях ФТЧ [1]. Для моделирования реальных процессов, происходящих в фильтрующем элементе (ФЭ) вышеупомянутую модель следует