

УДК 574:665

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АВТОТРАНСПОРТА УЛУЧШЕНИЕМ КАЧЕСТВА ТОПЛИВ

ENHANCEMENT THE ENVIRONMENTAL STABILITY OF VEHICLES THROUGH
IMPROVING THE QUALITY OF FUELS

Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил

E. R. Magaril, R. Z. Magaril

*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень*

*Ключевые слова: максимальная температура горения; токсичность паров бензина; нагарообразование;
токсичные выбросы; удельный расход топлива; присадка к топливам*

*Key words: maximum combustion temperature; gasoline vapor toxicity; carbonization; toxic emissions;
specific fuel consumption; fuel additive*

Экологические проблемы, связанные с эксплуатацией автотранспорта, являются одним из серьезных вызовов развитию человечества на современном этапе. Высокая концентрация автомобилей в больших городах создает повышенное загрязнение воздуха непосредственно в зоне дыхания токсичными веществами, содержащимися в отработавших газах: оксидами углерода, азота, углеводородами, в числе которых «чемпион» канцерогенности бенз(а)пирен, и сажей. Ввиду быстрого роста мирового автопарка, приспособленного к жидким нефтяным топливам, их потребление также непрерывно возрастает. Традиционные топлива и продукты их сгорания представляют повышенную экологическую опасность, что требует системного подхода к решению. Одним из элементов технической культуры эксплуатации автомобилей, использующих жидкие нефтяные топлива, является применение присадок различного назначения. Для развивающихся стран применение присадок к топливам является оптимальным способом быстрого улучшения экологических и эксплуатационных характеристик в условиях низких возможностей инвестирования в нефтеперерабатывающую промышленность. Однако и в развитых странах в ряде случаев применение присадок – единственно возможный способ поддержания оптимального режима работы двигателя в условиях эксплуатации. Предлагаемое рассмотрение влияния качества топлив на эксплуатационные и экологические характеристики автомобилей позволяет сформировать концепцию присадки к топливам, обеспечивающую значительное повышение устойчивости автотранспорта.

Влияние химического состава топлива на температурный режим в двигателе и выбросы углекислого газа. В табл. 1 приведены низшие теплоты сгорания Q_i для гексана, н-гексена-1, циклогексана и бензола. Из приведенных данных видно, что теплотворная способность в расчете на литр углеводорода больше для бензола. Следует отметить, что ввиду большей плотности ароматических углеводородов теплотворная способность в расчете на килограмм для них ниже, чем для алифатических. Пренебрегая диссоциацией CO_2 и окислением N_2 , считаем, что все выделяющееся тепло при адиабатическом сгорании углеводорода расходуется на разогрев N_2 , содержащегося в топливовоздушной смеси, и продуктов реакции — CO_2 и H_2O . Повышение температуры при сгорании углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n-x}$ в стехиометрической смеси с воздухом определяется уравнением (1)

$$\Delta T = \frac{Q_i}{\sum m_i c_i}, \quad (1)$$

где m_i — число молей продуктов сгорания, c_i — их теплоемкости.

Используя данные [1] по средним теплоемкостям CO_2 , H_2O и N_2 соответственно 56, 45 и 33 Дж/моль · К, получим

$$\sum m_i c_i = 56n + 45(n - 0,5x) + 33 \cdot 3,76(1,5n - 0,25x) = 287n - 53,5x. \quad (2)$$

Тогда повышение температуры ΔT можно рассчитать по уравнению (3)

$$\Delta T = \frac{Q_i}{(287n - 53,5x) \cdot 10^{-3}}. \quad (3)$$

Из результатов расчетов, приведенных в табл. 1, видно, что разогрев продуктов адиабатического сгорания углеводородов при данном числе атома углерода возрастает при увеличении степени ненасыщенности углеводорода и максимально для бензола. Повышение максимальной температуры, достигаемой при горении, увеличивает мощность двигателя, но при этом увеличивает требования к детонационной стойкости бензина [2].

Удельное выделение углекислого газа в расчете на единицу веса или объема топлива тем больше, чем больше плотность сжигаемого углеводорода [3–9]. В таблице приведены данные, характеризующие удельное выделение углекислого газа, отнесенное к единице энергии, получаемой при сгорании углеводорода, $\frac{G_{\text{CO}_2}}{Q_i}$, мг/кДж. Максималь-

ная величина $\frac{G_{\text{CO}_2}}{Q_i}$ получена для бензола.

Таблица 1

Теплота адиабатического сгорания, максимальное повышение температуры продуктов сгорания и удельное выделение диоксида углерода для некоторых углеводородов C_6

Углеводород	Теплота сгорания Q_i , кДж/л	Максимальное повышение температуры продуктов горения ΔT , К	$\frac{G_{CO_2}}{Q_i}$, мг/кДж
Гексан	30 170	2 150	67,2
н-Гексен-1	30 517	2 215	69,3
Циклогексан	34 515	2 160	70,8
Бензол	36 390	2 280	82,7

Таким образом, увеличение содержания ненасыщенных углеводородов в топливе одновременно с ужесточением температурного режима в двигателе повышает удельные выбросы углекислого газа в процессе работы двигателя.

Токсичность бензина. Известное соотношение Рауля — Дальтона определяет для идеальных смесей концентрацию вещества в парах, равновесных с жидкостью как $y = \frac{P}{\pi} x$, где y — мольная концентрация вещества в парах, x — мольная концентрация вещества в жидкости, P — давление насыщенных паров данного вещества при данной температуре, π — общее давление.

Если концентрация компонента молекулярной массой M_2 в бензине, средняя молекулярная масса которого M_1 составляет x % мас, а упругость его паров при температуре T равна P кПа, то концентрацию насыщенных паров этого компонента над бензином можно определить по уравнению (4)

$$C_i = \frac{x / M_2}{x / M_2 + (100 - x) / M_1} \cdot \frac{P}{101,3} \cdot \frac{M_2 \cdot 273}{22,4 \cdot T} \cdot 10^6 \text{ мг} / \text{м}^3. \quad (4)$$

Токсичность паров данного компонента бензина можно характеризовать отношением $C_i/\text{ПДК}_i$, тогда суммарная токсичность паров многокомпонентой бензиновой смеси равна $\sum C_i/\text{ПДК}_i$ [7]. В таблице 2 представлены результаты расчета токсичности паров н-гексана и его бинарных смесей с н-гексеном-1, циклогексаном и бензолом, использованы значения среднесуточных ПДК, установленных в России.

Таблица 2

Токсичность паров н-гексана* и его смесей со вторым компонентом (101,3 кПа, 30 °C)

Компонент	Упругость паров, кПа	Содержание компонента в парах мг/м ³	Токсичность паров	
			в единицах ПДК	относительно гексана
—	25,43	868 375	57892	1,00
Концентрация компонента в смеси с гексаном 1 % мас.				
н-Гексен-1	30,96	10 565	181 593	3,14
Циклогексан	16,20	5 528	61 248	1,06
Бензол	15,91	5 419	111 485	1,93
Концентрация компонента в смеси с гексаном 5 % мас.				
н-Гексен-1	30,96	52 797	676 074	11,68
Циклогексан	16,20	27 615	74 658	1,29
Бензол	15,91	25 990	314 738	5,44

*ПДК среднесуточная для атмосферного воздуха населенных пунктов для н-гексана принята равной 15 мг/м³

Приведенные данные показывают, что при одинаковом содержании в смеси в наибольшей степени токсичность паров усиливают н-гексен-1 и бензол. Однако необходимо учитывать, что бензол весьма стабилен в обычных условиях и практически не вступает в химические реакции, тогда как н-гексен-1 достаточно быстро окисляется кислородом и выводится из атмосферы. Ввиду этого бензол является менее желатель-

ным компонентом бензина, и ограничение его содержания в топливе в современных европейских нормах не более 1 % об. весьма оправдано. Следует отметить, что автотранспорт является источником поступления 85–90 % бензола в атмосферу. Продукты окисления бензола в организме, особенно фенолы и полифенолы, обладают токсическим действием и нарушают ферментные процессы в клетках, вызывают тяжелое отравление организма, вплоть до летального исхода. При окислении гомологов бензола образуются менее токсичные соединения.

Для снижения потерь бензина от испарения и его негативных экологических и экономических последствий ограничивают давление насыщенных паров бензина. Принципиально без изменения химического состава бензина давление насыщенных паров может быть снижено введением в него поверхностно-активной присадки, снижающей долю бензина в поверхностном слое [10, 11].

Нагарообразование и его влияние на экологические и эксплуатационные характеристики. В процессе эксплуатации автомобиля на стенках цилиндра и поршне откладывается нагар. Наибольшей склонностью к нагарообразованию обладают ароматические углеводороды. Авторами исследована зависимость выделения пироуглерода при пиролизе индивидуальных углеводородов в токе инертного носителя от химического строения углеводородов. При температуре 1123 К скорость образования пироуглерода из бензола в 7 раз выше, чем из циклогексана.

Предшественниками нагара при его образовании являются конденсированные (полициклические) ароматические углеводороды. Бензол, как и другие ароматические углеводороды, обладает наибольшей склонностью к образованию бенз(α)пирена, по сравнению с другими классами углеводородов [12–14].

Таблица 3 демонстрирует влияние углеводородов на содержание бенз(α)пирена в отработавших газах. Из данных табл. 3 видно, что при одинаковом числе атомов углерода алканы и циклоалканы дают количество бенз(α)пирена на порядок меньшее, чем бензол.

Таблица 3

Концентрация бенз(α)пирена (ppm) в отработавших газах при сгорании углеводородов (коэффициент избытка воздуха 1,15)*

Углеводород	Концентрация бенз(α)пирена в отработавших газах, ppm
Гексан	1,0
н-Гексен-1	1,0
Циклогексан	1,1
Бензол	28,6

*(по данным [12])

Образование оксидов углерода и азота происходит при максимальных температурах в двигателе, со снижением температуры происходит «замораживание» концентраций, равновесных для максимальной температуры, развиваемой в процессе горения топлива [11,15]. Так, по оценочным расчетам для образования оксида азота из азота и кислорода воздуха скорость реакции при снижении температуры с 2 500 до 2 000 К снижается в $2,2 \cdot 10^6$ раза, и равновесная концентрация оксида азота уменьшается в 7,1 раза. Равновесная концентрация оксида углерода при давлении 1 МПа в продуктах горения углеводородов в кислороде при снижении температуры с 3 000 до 2 000 К снижается с 23 до 18 % об.

Ввиду того, что повышение содержания непредельных и ароматических углеводородов в топливе ужесточает температурный режим в двигателе, как за счет более высокой температуры, развиваемой при горении, так и за счет повышенного нагарообразования, затрудняющего теплоотвод через стенку, чем более ненасыщено топливо, тем больше выбросы оксидов углерода и азота при эксплуатации автомобиля.

По мере отложения нагара резко возрастает сила трения между поршнем и цилиндром, что вызывает повышение расхода топлива. Расход топлива повышается и за счет возникновения так называемого «калильного зажигания» — преждевременного воспламенения, которое приводит к увеличению давления газовой смеси в такте сжатия в результате выделения тепла реакции. Это увеличивает затраты энергии на сжатие и

приводит к потере мощности двигателя. Кроме того, низкая теплопроводность нагара приводит к повышению температуры при горении топлива [2, 10, 11, 16–18], что повышает требования к антидетонационной стойкости бензина. Ухудшение теплоотвода из камеры сгорания при повышенном нагарообразовании повышает температуру при выпуске отработавших газов, что может привести к прогару выпускных клапанов.

Выбросы сажи. Микродиффузионный режим сгорания топлива в дизельных двигателях приводит к образованию сажи, выбросы которой представляют значительную экологическую проблему. На рис. 1 приведена модель горения каплей дизельного топлива в двигателе. Пары топлива диффундируют к фронту пламени, непрерывно нагреваясь. Происходит глубокий пиролиз молекул топлива, и образуются сажевые частицы. Часть сажевых частиц, проходя через фронт пламени, сгорает, а наиболее крупные не успевают сгорать и выбрасываются с отработавшими газами. Выход сажи увеличивается с ростом соотношения С:Н в топливе [19], а соответственно, с повышением плотности топлива, содержания тяжелых фракций. Наибольший выход сажи при термическом разложении дают би- и трициклические ароматические углеводороды, меньший — моноциклические ароматические углеводороды, еще меньший — алканы и циклоалканы.

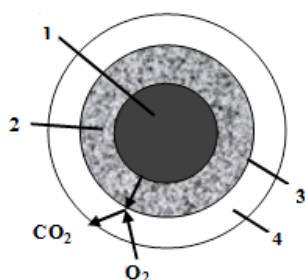


Рис. 1. Схема горения капли дизельного топлива:
1 — жидкость; 2 — слой паров;
3 — зона горения; 4 — слой, где происходит диффузия кислорода и углекислого газа и догорание

Так как сажеобразование увеличивается с увеличением ароматизованности и молекулярного веса ароматических углеводородов, нормирование содержания полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе является необходимым и обоснованным.

Возможны следующие пути снижения выбросов сажи дизельными двигателями:

1. Снижение образования сажевых частиц. Этого можно достичь при увеличении суммарной поверхности капель топлива. При этом скорость испарения топлива возрастает, время пребывания в предпламенной зоне сокращается. Работа распыления складывается из работы, затрачиваемой при впрыске на преодоление аэродинамического сопротивления и работы создания новой поверхности, равной σS , где σ — поверхностное натяжение топлива на границе с воздухом, S — суммарная поверхность капель. При неизменном аэродинамическом сопротивлении снижение поверхностного натяжения увеличивает суммарную поверхность капель топлива.

2. Увеличение степени сгорания сажевых частиц. Это возможно в случае, если частицы сажи будут содержать катализатор газификации углерода.

Повышение устойчивости автотранспорта с помощью многофункциональной присадки к топливам. Сформулируем концепцию присадки к топливам, обеспечивающей повышение устойчивости автотранспорта. Для снижения нагарообразования и соответствующего смягчения температурного режима в двигателе, токсичности отработавших газов, расхода топлива необходимо улучшить его распыление, что может быть достигнуто введением поверхностно-активного вещества, снижающего поверхностное натяжение капель топлива на границе с воздухом. Устранение попадания испарившихся капель топлива на стенку, максимально снизит нагарообразование, в дизельных двигателях, кроме того, улучшение распыления снизит сажеобразование.

Введение в двигатель с топливом элемента, обеспечивающего катализ реакций газификации, не только будет способствовать устранению нагара и выгоранию сажи, но также значительно снизит выбросы продуктов неполного окисления и конденсации углеводородов топлива, включая полициклические ароматические углеводороды.

Для нормальной подачи бензина в двигатель необходимо, чтобы он имел высокую моющую способность, предотвращающую появление смолистых веществ в бензопроводе, что может быть достигнуто введением поверхностно-активного вещества. Сни-

жение потерь бензина от испарения может быть также достигнуто за счет поверхностно-активного действия вводимой присадки.

Таким образом, присадка для достижения желаемых целевых эффектов комплексного улучшения экологических и эксплуатационных характеристик автомобилей должна сочетать свойства поверхностно-активного вещества и катализатора газификации.

Авторами разработана универсальная присадка для бензинов и дизельных топлив, обладающая высокой поверхностной активностью и содержащая в своем составе элемент, являющийся эффективным катализатором реакций газификации, применяемая в ультрамалых концентрациях в топливах (9,25 мг/кг бензина, 27,75 мг/кг дизтоплива).

Разработанная присадка значительно увеличивает моющую способность топлив. Результаты влияния присадки на моющую способность приведены на рис. 2. Введение присадки в бензины на 15–20 % их снижает давление насыщенных паров, это приводит к снижению потерь бензинов от испарения на 17–30 %.

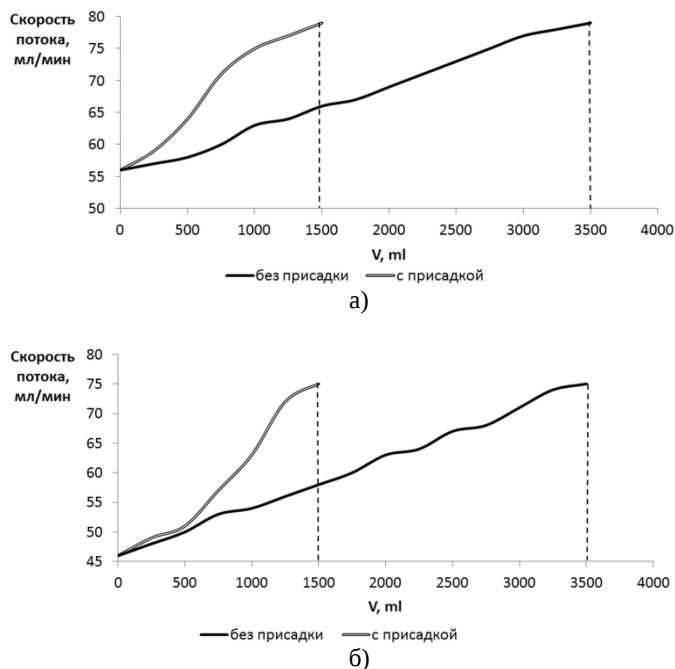


Рис. 2. Влияние присадки на моющие свойства топлив: (а) — бензин, концентрация присадки 9,25 мг/кг; (б) — дизтопливо, концентрация присадки 27,75 мг/кг

Присадка значительно снижает нагарообразование за счет улучшения распыления топлива и катализирует реакции газификации полициклических ароматических углеводородов, включая бенз(α)пирен, и нагара. В результате достигается снижение выбросов ПАУ на 95 %, отложения нагара устраняются почти полностью.

За счет улучшения теплоотвода через стенку при устранении нагара значительно улучшается процесс горения в двигателе, и снижаются выбросы газообразных токсичных веществ: выбросы оксидов азота уменьшаются на 20,6 % для дизельных и на 26,5 % для бензиновых двигателей, выбросы СО снижаются до 14,6 % (в зависимости от коэффициента избытка воздуха). В результате повышения полноты сгорания топлив выбросы углеводородов уменьшаются на 35,5–37,2 %. Снижение непроизводительных затрат энергии в результате устранения нагара уменьшает расход бензинов на 10–12 % (рис. 3), дизельных топлив — на 5–7 %. В результате снижаются выбросы углекислого газа соответственно снижению удельного расхода топлива. Устранение нагарообразования в двигателе приводит к снижению требований к октановому числу бензина на 7–12 пунктов.

За счет поверхностно-активного действия присадки, улучшающего распыление топлива, в сочетании с ее каталитическим действием значительно снижаются выбросы сажи. При испытаниях на стендовом дизельном двигателе ЗИЛ-645 снижение содержа-

ния сажи в отработавших газах при максимальной нагрузке двигателя составило 50 % (с 0,36 до 0,18 мг/л).

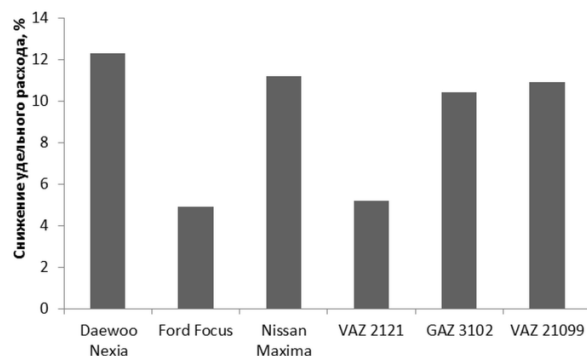


Рис. 3. Влияние присадки на удельный расход бензинов

Приведенные результаты показывают, что разработанная присадка проявляет универсальную эффективность как для бензинов, так и для дизельных топлив, улучшая одновременно экологические и эксплуатационные характеристики топлив.

Таким образом, выявлены закономерности влияния химического состава топлив на экологические и эксплуатационные характеристики автомобилей. Показано, что увеличение содержания ароматических углеводородов приводит к ужесточению температурного режима в двигателе, как за счет повышения максимальной температуры при сгорании топлива, так и за счет большего нагарообразования. В результате повышаются удельный расход топлив, выбросы токсичных веществ, сажи, парниковых газов, требования к октановому числу потребляемого бензина. Ввиду этого необходимо уменьшать содержание ароматических углеводородов в топливах, что требует развития мощностей гидрокрекинга и гидроочистки в нефтепереработке.

Сформулирована концепция универсальной многофункциональной присадки, обеспечивающей возможность повышения устойчивости автотранспорта за счет комплексного положительного влияния на свойства топлив. Присадка, сочетая свойства поверхностно-активного вещества и катализатора реакций газификации, значительно улучшает экологические свойства топлив, снижает их удельный расход, потери бензина от испарения, позволяет снизить потребность в высокооктановых бензинах. Применение присадки позволяет значительно смягчить негативные последствия высокого содержания ароматических углеводородов в топливах, что актуально для ряда развивающихся стран.

Список литературы

1. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
2. Magaril, E. R., Magaril, R. Z., Bamburov, V. G. Specific features of combustion in gasoline-driven internal combustion engines // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2014. – Vol. 50 (1). – pp. 75-79, 2014.
3. Magaril, E. The solution to strategic problems in the oil refining industry as a factor for the sustainable development of automobile transport // WIT Transactions on Ecology and The Environment. – 2014. – Vol. 190(2). – pp. 821-832.
4. Магарил Е. Р. Экологические свойства моторных топлив. – Тюмень: ТюмГНГУ. – 171 с.
5. Магарил Е. Р., Магарил Р. З. Моторные топлива: учебное пособие. – М.: КДУ, 2008. – 160 с.
6. Магарил Е. Р. Магарил Р. З. Моторные топлива: учебное пособие. 2-е изд. – М.: КДУ, 2010. – 160 с.
7. Магарил Е. Магарил Р. Автомобильные топлива: проблемы энергоэффективности и экологической безопасности. – Deutschland: Saarbrücken, 2012. – 206 с.
8. Голубева А. С., Магарил Е. Р. Совершенствование механизма экономического стимулирования сокращения выбросов CO₂ автомобилями // Транспорт Урала. – 2013. – № 3 (38). – С. 39–44.
9. Golubeva, A. & Magaril, E. Improved economic stimulation mechanism to reduce vehicle CO₂ emissions // WIT Transactions on the Built Environment. – 2013. – Vol.130. – pp. 485-489.
10. Magaril, E. Improving car environmental and operational characteristics using a multifunctional fuel additive // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2011. – Vol.147. – pp. 373-384.
11. Magaril, E. The influence of carbonization elimination on the environmental safety and efficiency of vehicle operation// International Journal of Sustainable Development and Planning. – 2013. – Vol. 8(2). – pp. 231-245.
12. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. – М.: Химия, 1996. – С. 81-82.

13. Comandini, A., Malewicki, T. & Brezinsky K. Chemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons formation from phenyl radical pyrolysis and reaction of phenyl and acetylene// J Phys Chem A. – 2012. – Vol.116 (10). – pp. 2409-2434.
14. Ravindra, K., Sokhi, R. & Van Grieken, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation// Atmos Environ. – 2008. – Vol.42 (13). – pp. 2895-2921.
15. Магарил Е. Р., Магарил Р. З., Чендарев А. В., Корзун Н. В. Влияние нагарообразования на экологическую безопасность эксплуатации автомобилей с бензиновыми двигателями // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2011. – № 3. – С. 85-88.
16. Magaril, E. Improving the efficiency and environmental safety of gasoline engine operation// WIT Transactions on Built Environment. – 2013. – Vol. 130. – pp. 437-485.
17. Magaril, E. Carbon-free gasoline engine operation// International Journal of Sustainable Development and Planning. – 2015. – Vol. 10(1). – pp. 100-108.
18. Магарил Е. Р., Магарил Р. З., Бамбуров В. Г., Пушин В. Г., Чендарев А. В. Защитно-каталитический нанослой для бензиновых двигателей внутреннего сгорания // Химическая технология. – 2011. – Т. 12. – № 8. – С. 485-490.
19. Tesner, P. A. & Shurupov, S. V., Some physico-chemical parameters of soot formation during pyrolysis of hydrocarbons // Combust Sci Technol. – 1995. – Vol. 105(1-3). – pp.147-161.

Сведения об авторах

Магарил Елена Роменовна, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой «Экономика природопользования», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, тел. +7(343)3743320, e-mail: magaril67@mail.ru

Магарил Ромен Зеликович, д. т. н., профессор, главный научный сотрудник кафедры «Переработка нефти и газа», Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. +7(3452)256925, e-mail: png@tsogu.ru

Information about the authors

Magaril E. R., professor, Doctor of Engineering, head of the chair «Environmental Economics», Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, phone: +7(343)3743320, e-mail: magaril67@mail.ru

Magaril R. Z., Doctor of Engineering, professor, senior researcher of the chair «Oil and Gas Processing», Industrial University of Tyumen, phone: +7(3452)256925, e-mail: png@tsogu.ru