

В. А. Корниенко¹

ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

В статье представлен обзор основных методов снижения токсичности отработавших газов дизелей. Рассмотрены технологии дизельных окислительных катализаторов, фильтров дисперсных частиц, селективного восстановления оксидов азота с помощью аминогрупп, а также NO_x -адсорбирующие катализаторы.

Ключевые слова: *дизель, каталитические нейтрализаторы, двигатель внутреннего сгорания, отработавшие газы, системы нейтрализации отработавших газов, дизельные фильтры дисперсных частиц, рециркуляция отработавших газов, селективное восстановление оксидов азота, NO_x -адсорбирующие катализаторы.*

Дизельные двигатели получили большое распространение как в автомобильном транспорте, так и в стационарных установках благодаря своей надежности, высокой топливной экономичности и высокому крутящему моменту. Дизельный двигатель прост в ремонте, недорог в эксплуатации, а также имеет большой ресурс. С точки зрения выброса парниковых газов дизельные двигатели могут конкурировать с другими передовыми технологиями, такими, как гибридные силовые установки, из-за присущей топливной экономичности по сравнению с обычными бензиновыми двигателями с искровым зажиганием, которая достигает 30-40 %, что означает примерно 20%-ное сокращение выбросов CO_2 .

Хотя дизельные двигатели имеют много преимуществ, они имеют также и ряд недостатков: повышенное содержание в отработавших газах дисперсных частиц (PM) и оксидов азота (NO_x), в меньшей сумме углеводородов (CH), монооксидов углерода (CO), сульфатов и оксидов некоторых металлов. В то же время в отработавших газах дизеля наблюдается высокая концентрация кислорода. Все это исключает возможность восстановления оксидов азота за счет монооксида углерода и несгоревших углеводородов, как это происходит в нейтрализаторах для бензиновых

¹ © Владимир Александрович Корниенко, аспирант кафедры сервиса и технической эксплуатации автомобилей Владивостокского государственного университета экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, Приморский край, 690014, Россия, E-mail: vladidimer@mail.ru

II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

двигателей. Поэтому в отработавших газах дизелей процесс, аналогичный трехкомпонентной нейтрализации отработавших газов бензиновых двигателей, невозможен, и оксиды азота при установке трехкомпонентного нейтрализатора в систему выпуска дизеля не удаляются [1].

Для нейтрализации токсичных компонентов отработавших газов дизелей применяют следующие технологии:

Для удаления дисперсных частиц, CO и CH:

- дизельные окислительные нейтрализаторы (DOC);
- дизельные фильтры дисперсных частиц (DPF).

Для нейтрализации оксидов азота:

- рециркуляцию отработавших газов (EGR);
- селективное восстановление оксидов азота (SCR);
- NO_x – адсорбирующие катализаторы.

Дизельные окислительные нейтрализаторы имеют схожую конструкцию с окислительными нейтрализаторами бензиновых двигателей [1, 2, 4 – 6]. Это катализаторы блочного типа, которые изготавливаются из керамики (кордиерит 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) или металлической фольги. На поверхность блока для увеличения площади активного слоя наносят подложку гаммаоксид алюминия (γ-Al₂O₃), на которую и наносят катализатор. В качестве катализатора применяют благородные металлы, переходные металлы и их оксиды. Из числа благородных металлов в качестве катализаторов используют платину (Pt) и/или палладий (Pd). Основные реакции, протекающие в окислительном нейтрализаторе, следующие:



Также на катализаторе могут протекать и побочные реакции, некоторые из которых носят негативный характер: приводят к отравлению катализатора или дополнительному выбросу вредных веществ в атмосферу. Окисление содержащегося в отработавших газах диоксида серы (SO₂) объясняет существование жестких ограничений на содержание серы в дизельном топливе [8].

Окислительный нейтрализатор могут использовать совместно с фильтром дисперсных частиц (CDPF). При этом нейтрализатор окисляет монооксид азота (NO) в его двуоксид (NO₂) – соединение, которое обладает более высокой селективной способностью к окислению дисперсных частиц и обеспечивает низкотемпературную регенерацию фильтра. Окислительный нейтрализатор является составной частью систем селективного восстановления оксидов азота.

Как следует из названия, дизельные фильтры дисперсных частиц удаляют из отработавших газов дисперсные частицы с помощью фильт-

рации отработавших газов. Фильтр представляет собой монолитный блок сотовой структуры с множеством поочередно закрытых на концах каналов (рис.1) [3, 9].

Эффективность такого фильтра зависит от пористости и толщины керамических стенок. Этим же обуславливаются и объем фильтра, и величина оказываемого им сопротивления. В качестве керамики используются кордиерит или карбит кремния. Характеристики монолитных фильтров определяются также их пористостью, высокоэффективные фильтры имеют линейные размеры пор не более 12 мкм. Эффективность фильтров зависит от способа изготовления самого блока: либо из вспененного материала, либо из пористого. Эффективность в последнем случае выше: противодавление ниже, обеспечивается задержка более мелких частиц.

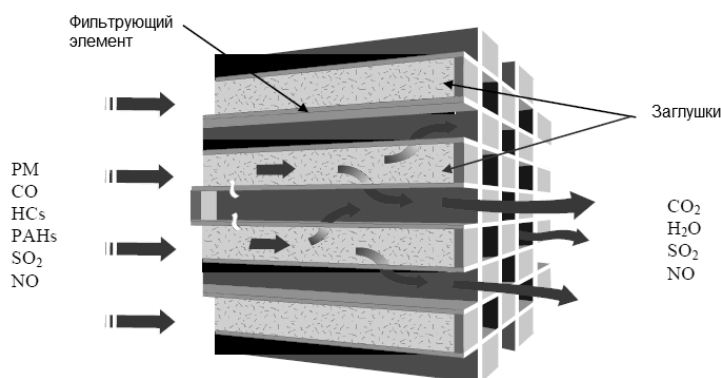


Рис. 1. Схема работы фильтра твердых частиц

Поскольку в процессе работы фильтр забивается, создавая повышенное гидравлическое сопротивление, при разработке фильтров необходимо предусмотреть периодическое или непрерывное удаление накопленных частиц (регенерация фильтра). Процесс регенерации заключается в окислении кислородом накопленных частиц, т.е. в освобождении поверхности от них. Различают фильтры с различными видами регенерации. Фильтры, использующие для регенерации только температуру отработавших газов, разогретых до температуры интенсивного окисления дисперсных частиц кислородом (около 650-700°С), носят название «пассивно регенерирующиеся». Но из-за нестационарности условий работы двигателя: различной нагрузки и, как следствие, широкого диапазона рабочих температур – данный вид регенерации не может быть повсеместно употреблен. Подобных недостатков лишены фильтры активной регенерации, использующие какой либо вид энергии для разогрева отработавших газов. Применяют каталитический разогрев в результате окисления паров дизельно-

II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

го топлива, подаваемых на установленный перед фильтром катализатор, а также электрический разогрев отработавших газов.

Фактически для обеспечения регенерации фильтров при любых условиях эксплуатации транспортных средств применяют сочетания как пассивных, так и активных видов регенерации. На рисунке 2 показана система с активным типом регенерации. Электронный блок управления двигателем (ЭБУ) принимает сигналы с датчиков перепада давления и температурного датчика. Как только противодавление в системе достигает предельного уровня, запускается процесс регенерации.

Сажевые фильтры могут быть объединены с системой рециркуляции, NO_x адсорбера и селективного каталитического восстановления для достижения значительных сокращений NO_x и РМ.

Для нейтрализации оксидов азота используют несколько технологий, а именно: рециркуляцию отработавших газов и окислительного катализатора, селективное восстановление аминогруппами или углеводородами, а также химическую адсорбцию с регенерацией.

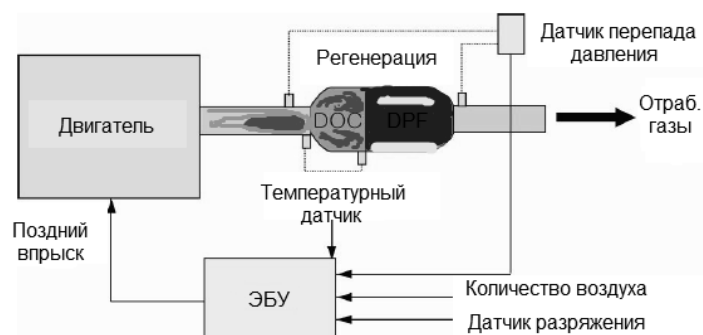


Рис. 2. Система регенерации фильтра твердых частиц

Наиболее простое из перечисленных предложений – это рециркуляция в сочетании с обычным окислительным нейтрализатором. В таком случае часть отработавших газов возвращается на впуск нагнетателя (или во впускной коллектор для двигателя без наддува). Проходя через интеркуллер системы рециркуляции, газы снижают свою температуру. Охлажденные рециркулируемые газы, у которых более высокая теплоемкость и меньшее содержание кислорода, чем у воздуха, снижают температуру горения в цилиндре двигателя, тем самым снижая образование NO_x . А возрастающие выбросы монооксида углерода и несгоревших углеводородов обезвреживаются нейтрализатором.

Система селективного восстановления оксидов азота (SCR-процесс)

Данная технология известна довольно давно и уже на протяжении более 40 лет применяется на стационарных установках, таких, как электростанции. Однако совсем недавно ее испробовали для мобильной тех-

ники. Применение SCR обеспечивает одновременное сокращение NO_x , PM, и CH выбросов. В системе SCR используются металлическая или керамическая подложка с нанесенным на нее каталитически активным слоем и химический восстановитель для преобразования оксидов азота до молекулярного азота и кислорода. В качестве восстановителя предпочтительно использовать водный раствор мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (мочевины в растворе – 32,5%). В качестве катализаторов для SCR-процесса наибольшее распространение получили сложные каталитические композиции, содержащие металлы платиновой группы (для реализации процесса в низкотемпературной области), и оксиды ванадия и титана $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, а также металлосодержащие цеолиты (для обеспечения процесса в области высоких температур). В поток отработавших газов впрыскивается водный раствор мочевины, под воздействием высокой температуры отработавших газов образуется диоксид углерода CO_2 и аммиака NH_3 (3). Затем аммиак взаимодействует с оксидами азота, восстанавливая их до азота (4 и 5):

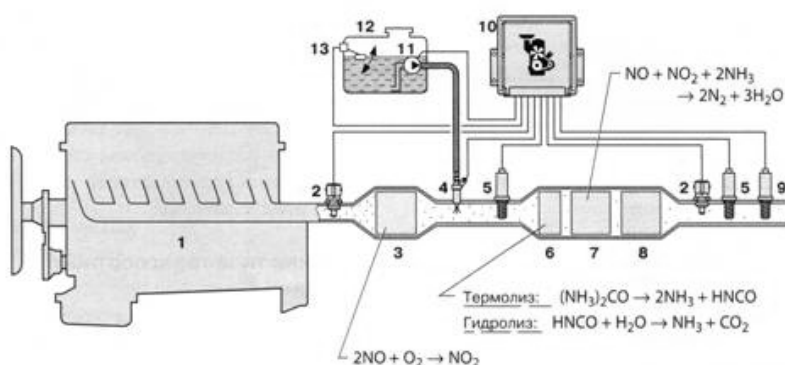
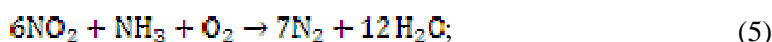


Рис. 3. Система выпуска отработавших газов с селективным каталитическим восстановлением:

Примечание: 1 – двигатель; 2 – датчик температуры; 3 – окислительный нейтрализатор; 4 – форсунка для впрыскивания восстановителя; 5 – датчик NO_x ; 6 – гидролизный нейтрализатор; 7 – нейтрализатор SCR; 8 – загряздающий нейтрализатор NH_3 ; 9 – датчик NH_3 ; 10 – блок управления работой двигателя; 11 – насос восстановителя; 12 – бак для восстановителя; 13 – датчик уровня восстановителя [1, 2].

По способу управления система подразделяется на два типа – с закрытой и открытой моделью управления. В системе с открытой моделью управления количество добавляемого восстановителя рассчитывается исходя из условий работы двигателя: оборотов коленчатого вала, температуры отработавших газов, гидравлического сопротивления в выпускной системе и нагрузки двигателя. В системах с закрытой моделью управле-

II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

ния количество вводимого восстановителя рассчитывается на основании показаний датчика концентрации NO_x (рис. 3).

Недостатком системы является то, что грузоподъемность автомобиля снижается из-за необходимости иметь емкость для водного раствора мочевины. Кроме того, должна быть решена проблема замерзания раствора при температуре ниже минус 11°C .

Технология NO_x адсорберов является еще одним каталитическим путем снижения концентрации NO_x в отработавших газах с высоким содержанием кислорода. Эта интенсивно развиваемая в последние годы технология применима как к бензиновым двигателям с искровым зажиганием, работающим на сверх обедненной смеси, так и к дизелям. С помощью данной технологии прогнозируется достижение наиболее строгих по оксидам азота норм «Евро-5» [7].

Принцип действия адсорбера заключается в предварительном окислении монооксида азота в его диоксид на платиновом катализаторе, после чего диоксид взаимодействует с оксидом или карбонатом бария, образуя нитрат бария (рис. 4).

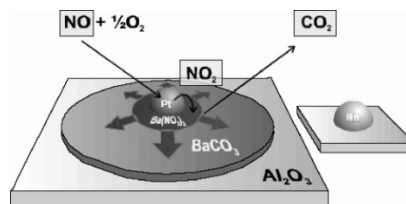


Рис. 4. Схема метода адсорбции оксидов азота. Первый этап – адсорбция

По мере расходования карбоната или оксида бария возникает потребность в регенерации адсорбера и утилизации накопленных оксидов. Для этого в поток отработавших газов впрыскивают небольшое количество топлива, которое за счет взаимодействия на платине с кислородом кратковременно, в течение нескольких секунд, разогревает и термически разлагает нитрат бария, а также создает восстановительную или близкую к нейтральной атмосферу. В таких условиях возможен характерный для бензиновых двигателей процесс трехкомпонентной нейтрализации, при котором на Pt-Rh или Pt-Pd-Rh – катализаторах оксиды азота восстанавливаются монооксидом углерода или несгоревшими углеводородами до молекулярного азота (рис. 5).

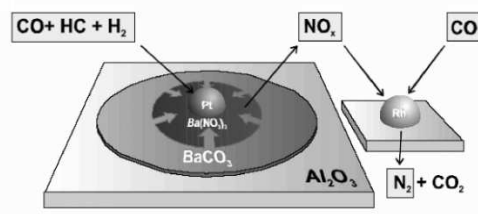


Рис. 5. Схема метода адсорбции оксидов азота. Второй этап – десорбция

Сложность применения данной технологии для дизельных двигателей заключается в использовании топлива с гораздо более высокой концентрацией серы, чем в бензинах. Продукты горения серы (SO_2 и особенно SO_3) реагируют с адсорбентами именно оксидов азота с образованием термически стабильных сульфатов, блокируя активность адсорбера в отношении NO_x посредством образования на адсорбере непроницаемого слоя. Поэтому приходится применять специальные адсорберы для SO_2 . Последние выжигаются периодически при обеспечении работы дизеля с повышенной температурой отработавших газов.

Современные нормативные требования к составу отработавших газов ДВС обусловили необходимость применения комплексного подхода к решению проблемы экологической чистоты двигателей и транспортных средств. Необходимо не только создавать малотоксичные рабочие процессы и использовать улучшенное топливо, но и применять одновременно несколько средств обработки отработавших газов.

1. Кульчицкий А.Р. Токсичность автомобильных и тракторных двигателей. – М.: Академический Проект, 2004. – 400 с.
2. Панчишный В.И. Нейтрализаторы отработавших газов дизелей // Автомобильная промышленность. – 2008. – № 11. – С. 6-8.
3. Панчишный В.И. Дизельные фильтры и фильтры-нейтрализаторы отработавших газов дизелей // Автомобильная промышленность. – 2008. – № 12. – С. 15-17.
4. Avila P., Montes M., Miro E. Monolithic reactor for environmental applications a review on preparation technologies // Chemical engineering journal. – 2005. – № 109. – P. 11-36.
5. Ganley J.C., Riechmann K.L., Seebauer E.G., Masel R.I. // Journal of Catalysis, 2004. V. 227. № 1. P. 26-32.
6. Kaskar J., Fornasiero P., Mickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // Catalyses today. – 2003. – №77. – P. 419-449.
7. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalyses // Catalyses today. 2004. – № 90. – P. 183-190.
8. Meille V. // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 315. P. 1-17.
9. Setten B., Makkee M., Moulijn J. Science and technology of catalytic diesel particulate filters // Catalyses reviews. – 2001. – №43. – P. 489-564.