

*С.В. ЛУКАЧЕВ, С.Г. МАТВЕЕВ,
М.Ю. ОРЛОВ*

**ВЫБРОС КАНЦЕРОГЕНОВ
ПРИ СЖИГАНИИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ТОПЛИВ**

2007



САМАРА

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»

С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов

ВЫБРОС КАНЦЕРОГЕНОВ
ПРИ СЖИГАНИИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ТОПЛИВ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

САМАРА
Издательство СГАУ
2007

УДК 621.43: 662.61(705)
ББК 31.3
Л84



**Инновационная образовательная программа
"Развитие центра компетенции и подготовка
специалистов мирового уровня в области аэрокосмиче-
ских и геoinформационных технологий"**

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. В. Н. Матвеев,
д-р техн. наук, проф. Ю. И. Цыбизов

Л84 **Выброс канцерогенов при сжигании углеводородных топлив:** учеб. Пособие / *С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов* – Самара:

Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. – 160 с: 77 ил.

ISBN 978-5-7883-0636-0

В книге изложены механизмы образования и выгорания полициклических ароматических углеводородов (в том числе бенз(а)пирен) при сжигании углеводородных топлив в модельных условиях. Рассмотрены методические вопросы определения концентраций полициклических ароматических углеводородов в продуктах сгорания. Показаны закономерности синтеза полициклических ароматических углеводородов в камерах сгорания двигателей и топливосжигающих устройств и принципы организации рабочего процесса, обеспечивающие пониженный выброс канцерогенных углеводородов с отработавшими газами.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 160301 – «Авиационные двигатели и энергетические установки», 160302 – «Ракетные двигатели», 140501 – «Двигатели внутреннего сгорания». Может быть полезно аспирантам, инженерам и научным работникам.

УДК 621.43: 662.61
ББК 31.3

ISBN 978-5-7883-0636-0

© Лукачев С.В., Матвеев С.Г.,
Орлов М.Ю., 2007

© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. УГЛЕВОДОРОДЫ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВА..	7
1.1. Классификация и свойства углеводородов.....	7
1.2. Современные углеводородные топлива.....	12
1.2.1. Топлива для двигателей внутреннего сгорания.....	12
1.2.2. Топлива для газотурбинных двигателей.....	18
1.2.3. Топлива для котлов, котельных установок, топочных устройств, промышленных печей и бытовых приборов.....	19
ГЛАВА 2. КАНЦЕРОГЕННАЯ ОПАСНОСТЬ И ЕЕ ИСТОЧНИКИ..	24
2.1. Канцерогенез и канцерогены. Санитарные нормы.....	24
2.2. Источники канцерогенных выбросов при сжигании углеводородных топлив.....	33
ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ.....	44
3.1. Лазерно-оптические методы определения концентраций в продуктах сгорания.....	44
3.2. Методические особенности определения концентрации бенз(а)пирена.....	52
3.3. Отбор проб продуктов сгорания и подготовка их к анализу на бенз(а)пирен.....	55
3.4. Количественное определение бенз(а)пирена спектрально-флуоресцентным методом.....	60
3.5. Оценка погрешности измерения концентрации бенз(а)пирена в отработавших газах двигателей.....	64
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ВЫГОРАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.....	68
4.1. Физико-химические основы механизмов синтеза бенз(а)пирена..	68
4.2. Образование бенз(а)пирена при горении углеводородных топлив в модельных условиях.....	74

4.2.1. Образование бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле.....	75
4.2.2. Образование бенз(а)пирена при горении предварительно подготовленных топливовоздушных смесей.....	90
4.2.3. Влияние химического состава топлива на образование бенз(а)пирена.....	93
4.2.4. Влияние неоднородности топливовоздушной смеси на образование бенз(а)пирена.....	98
4.2.5. Исследование закономерностей выгорания бенз(а)пирена в модельных условиях.....	107

ГЛАВА 5. ОБРАЗОВАНИЕ И ВЫГОРАНИЕ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ДВИГАТЕЛЯХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ

ТОПЛИВА.....	116
5.1. Выброс канцерогенных ПАУ с отработавшими газами ГТД при использовании жидких и газообразных топлив.....	116
5.2. Исследование процессов образования и выгорания бенз(а)пирена в камерах сгорания ГТД.....	124
5.3. Выброс бенз(а)пирена с отработавшими газами ДВС.....	130
5.4. Методы снижения выброса бенз(а)пирена с отработавшими газами двигателей транспорта и энергетических установок.....	134

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире более 80% потребностей в энергии обеспечивается за счет углеводородного топлива. Доля атомной энергии не превышает 6%, примерно столько же обеспечивает гидроэнергетика, а суммарный вклад других источников существенно ниже. По имеющимся оценкам такая картина сохранится примерно до 2025 г и претерпит изменение только в перераспределении долей потребления нефтяных топлив и природного газа. Это объясняется тем фактом, что несмотря на исчерпывание запасов углеводородного топлива, введение в оборот альтернативных ему топлив сопряжено с большими инвестиционными затратами.

Между тем такое положение дел создает ряд глобальных проблем, важнейшими среди которых являются экологические аспекты сжигания углеводородного топлива. Общеизвестно, что выброс в атмосферу продуктов сгорания углеводородных топлив является одной из основных причин загрязнения окружающей среды несгоревшими углеводородами и окисью углерода, а также возникновения парникового эффекта, появления смога и кислотных дождей. Чрезвычайно важен и тот факт, что продукты сгорания углеводородных топлив обладают канцерогенной активностью. Это вызвано тем, что в составе несгоревших углеводородов содержатся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), некоторые из которых способны вызывать раковые заболевания у живых организмов и мутацию клеток. Индикатором присутствия канцерогенных ПАУ принято считать бенз(а)пирен (БП) $C_{20}H_{12}$, являющийся наиболее активным и стойким канцерогеном, на содержание которого в воздухе населенных мест и рабочей зоны установлены нормы предельно допустимых концентраций (ПДК).

Выброс БП с выхлопными газами, например, транспортных двигателей составляет микродозы по отношению к другим токсичным веществам: несгоревшим углеводородам (НС), оксиду углерода (СО), окислам азота (NO_x). Однако с учетом того, что $ПДК_{БП}$ на 4...6 порядков жестче, чем ПДК для НС, СО, NO_x , ущерб, наносимый окружающей среде за счет выброса БП, сопоставим с ущербом от выбросов СО или NO_x . С учетом того, что

помимо БП в продуктах сгорания содержатся и другие канцерогенные ПАУ, становится очевидным, что вклад группы канцерогенных ПАУ в общее загрязнение окружающей среды при сжигании топлив может оказаться решающим. В этой связи вопрос исследования выбросов БП как индикатора канцерогенной активности выхлопа, приобретает особую актуальность.

Предлагаемое учебное пособие базируется на результатах более чем двадцатилетних исследований авторов по вопросам образования и выгорания БП.

В книге рассмотрены методические вопросы определения содержания БП в продуктах сгорания, изложены результаты исследований образования и выгорания БП в модельных условиях и на натуральных объектах (двигателях и других топливосжигающих устройствах). Показано влияние различных факторов на процессы синтеза БП. Предложены методы снижения интенсивности образования БП.

Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих ДВС и двигатели летательных аппаратов, и направлено на формирование у них знаний в области процессов горения с целью борьбы с канцерогенными выбросами.

Авторы благодарны И.В. Чечету за техническую помощь в подготовке книги к изданию.

ГЛАВА 1. УГЛЕВОДОРОДЫ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВА

1.1. Классификация и свойства углеводородов

Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Эти полезные ископаемые расходуются главным образом в качестве топлива в двигателях и энергетических установках, тепловых электростанциях и котельных. Лишь незначительная часть углеводородов (около 15 %) используется как сырье в химической промышленности.

Углеводороды представляют собой органические соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода (С) и водорода (Н).

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений [64]:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- наличие в цепи кратных связей между атомами углерода, двойных $C=C$ и тройных $C\equiv C$ (степень насыщенности).

В зависимости от строения углеродной цепи выделяются две группы: ациклические (или алифатические) углеводороды с открытой цепью атомов и циклические углеводороды с замкнутой цепью атомов.

Алифатические углеводороды с одинарными связями между атомами углерода называются предельными (алканами или парафинами) и объединяются общей формулой C_nH_{2n+2} . К ним относятся метан – CH_4 и его гомологи: этан – C_2H_6 , пропан – C_3H_8 , бутан – C_4H_{10} и т.д. (рис. 1.1).

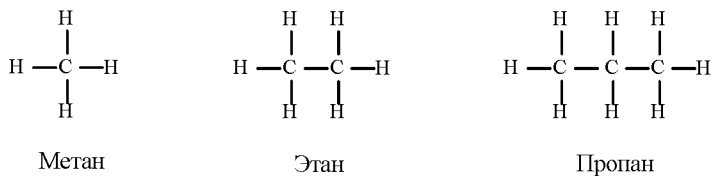


Рис. 1.1. Структурная схема предельных алифатических углеводородов (алканы)

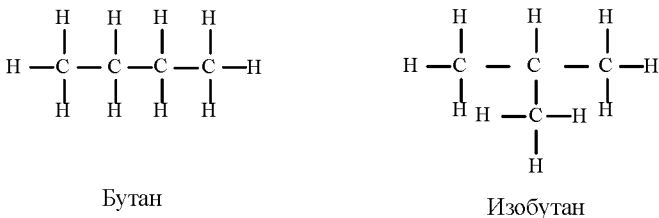


Рис. 1.2. Структурная схема изоалканов

Алканы, молекулы которых имеют неразветвленные цепи атомов углерода, относят к группе нормальных алканов (н-алканы или н-парафины). Кроме нормальных алканов, существуют их изомеры (изоалканы или изопарафины), т.е. соединения, которые имеют одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но различное строение. В ряду алканов структурная изометрия проявляется при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода и начинается с бутана (рис. 1.2). Алканы, у которых число атомов углерода $n = 1 \div 4$, при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии (метан, этан, пропан, бутан); при $n = 5 \div 15$ – в жидком, а после $n = 16$ – в твердом.

Непредельные алифатические углеводороды характеризуются наличием двойных и тройных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$. Среди них выделяют алкены (или олефины), содержащие в молекуле одну двойную связь и объединяемые общей формулой C_nH_{2n} , например: этилен – C_2H_4 , пропилен – C_3H_6 ; и алкадиены (диены), содержащие две двойные связи и объединяемые формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, например: дивинил – C_4H_6 (рис. 1.3).

Непредельные алифатические углеводороды, содержащие одну тройную связь, называются алкинами (или ацетиленовыми углеводородами), к ним относятся: ацетилен – C_2H_2 , пропин – C_3H_4 и т.д. (рис. 1.4).



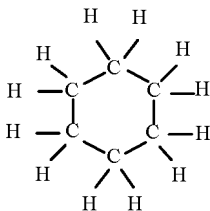
Рис. 1.3. Структурная схема непредельных алифатических углеводородов (алкены, алкадиены)



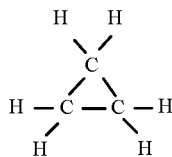
Рис. 1.4. Структурная схема непредельных алифатических углеводородов (алкины)

Химические свойства алифатических углеводородов определяются их строением, т.е. природой входящих в их состав атомов и характером связей между ними. Так, предельная насыщенность алканов не допускает реакций присоединения, поэтому для них характерны реакции разложения, изомеризации и замещения. От других видов углеводородов алканы отличаются более высокими значениями отношения водород/углерод, меньшими плотностями и при сгорании значительно слабее способствуют образованию частиц сажи. Алкены и алкадиены за счет наличия двойных связей содержат меньше теоретически допустимого числа атомов водорода, поэтому они обладают значительно большей химической активностью и допускают реакции присоединения с образованием насыщенных углеводородов. Свойства углеводородов ацетиленового ряда (алкинов) сходны с алкенами, однако для них характерны наименьшие значения отношения водород/углерод в молекуле среди алифатических углеводородов и, как следствие, наибольшая склонность к сажеобразованию. Ацетилен (как представитель группы алкинов) является наиболее распространенным и стойким продуктом пиролиза исходного углеводородного топлива в послереакционной зоне пламени при сжигании топлив с недостатком кислорода, поэтому ему отводится важное место в кинетических схемах, описывающих процессы горения.

Среди циклических углеводородов выделяют нафтеновые и ароматические углеводороды. Молекулы нафтенов имеют кольцевую структуру, состоящую из атомов углерода, все свободные валентности которых замещены атомами водорода (рис. 1.5). Общая структурная формула нафтеновых углеводородов, состоящих из одного кольца, C_nH_{2n} . Атомы углерода в них соединены простыми одинарными связями, как и в молекулах парафинов, что де-



Циклогексан



Циклопропан

Рис. 1.5. Структурная схема нафтенов

лает нафтенны сходными по свойствам с насыщенными углеводородами. Нафтеновые углеводороды могут состоять из нескольких конденсированных колец или из кольца с присоединенными парафиновыми цепями различного строения, что приводит к большому разнообразию соединений этой группы.

В состав молекул ароматических углеводородов входит одно или несколько бензольных колец с шестью атомами углерода и тремя двойными связями. Углеводороды, образованные на основе соединения двух и более бензольных колец в молекуле, объединяются в класс полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Первым углеводородом ароматического ряда является бензол – C_6H_6 (рис. 1.6).

Двойные связи бензольного кольца не имеют строго фиксированного положения, как у других углеводородов, а непрерывно и самопроизвольно меняются местами с одинарными связями, поэтому структурную формулу бензольного кольца с распределением двойных и одинарных связей рассматривают как условную. Другие способы отображения структурной формулы бензольного кольца представлены на рис. 1.6.

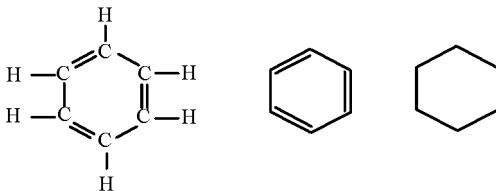


Рис. 1.6. Структурная схема бензола (бензольного кольца)

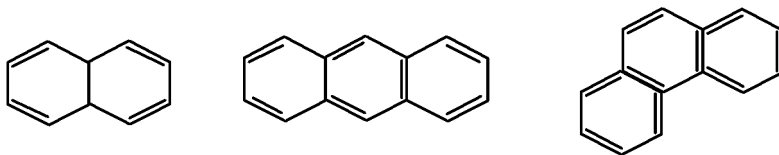


Рис. 1.7. Орто-конденсированные полициклические ароматические углеводороды

Широкий спектр ПАУ (в настоящее время известно несколько сотен углеводородов этого класса [29]) группируется по принципу соединения бензольных колец. К ката-аннелированным углеводородам [29], структурные формулы которых представлены на рис. 1.7, относят соединения с расположением бензольных колец в один ряд (нафталин, антрацен, тетрацен и т.д.) или с угловым расположением колец (фенантрен, бенз(а)антрацен, хризен и т.д.). В соответствии с правилами Международного союза чистой и прикладной химии такие соединения также называются орто-конденсированными [64]. Общие атомы у них могут принадлежать только двум кольцам, т.е. на i общих сторон приходится $2i$ общих атомов. К пери-конденсированным ПАУ [29] относят соединения типа дифенила, перилена, пирена, бенз(а)пирена (рис. 1.8). За исключением дифенила, для них характерна принадлежность общих атомов трем кольцам, в этом случае на i общих сторон приходится меньше, чем $2i$ атомов. Бензольные кольца у подобных углеводородов скомпонованы более плотно.

Хотя по своей структуре ароматические углеводороды подобны нафтенам, в них содержится меньше водорода, поэтому у подобных соединений более высокая склонность к образованию сажи.

1.2. Современные углеводородные топлива

1.2.1. Топлива для двигателей внутреннего сгорания.

В современных двигателях внутреннего сгорания (ДВС) в качестве то-

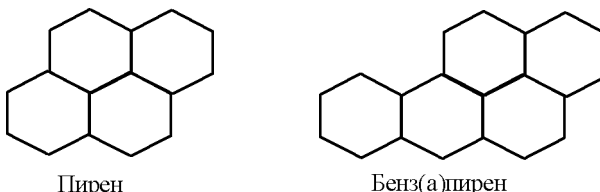


Рис. 1.8. Пери-конденсированные полициклические ароматические углеводороды

плива наиболее широко используются жидкие и газообразные углеводороды. Жидкие топлива, в свою очередь, подразделяются на два крупных класса: топлива для двигателей с принудительным зажиганием - **бензины** и топлива для двигателей с воспламенением от сжатия - **дизельное топливо**.

Бензин - это смесь большого количества (100-130) легких углеводородов, получаемых при перегонке нефти (бензины прямой перегонки), а также путем коксования, крекинга и риформинга. Важнейшей характеристикой бензина как моторного топлива является октановое число, отражающее его стойкость к детонации, то есть сгорание смеси воздуха с парами бензина, сопровождающееся самовоспламенением и горением в ударных волнах. Склонность к детонационному горению любого бензина находит отражение в его маркировке и оценивается так называемым **октановым числом (ОЧ)**. Детонационная стойкость бензина зависит от его углеводородного состава. Наименее склонны к детонации ароматические углеводороды, наиболее склонны - углеводороды изопарафинового ряда. Варьируя при изготовлении пропорциями тех или иных углеводородов, добиваются максимального значения ОЧ, т.е. максимальной стойкости бензина к возникновению детонационного горения.

Октановое число вновь разработанной марки бензина определяют при его испытании на стандартизованных лабораторных установках **моторным (ОЧ_М)** и **исследовательским (ОЧ_И)** методами. Моторный метод имитирует работу ДВС на форсированных режимах при достаточно больших и длительных нагрузках. Бензины, испытанные по этому методу, обозначают буквой **А**. Число после этой буквы означает ОЧ_М, например, А-76.

Исследовательский метод имитирует режимы работы легкового автомобиля в городских условиях. В этом случае марку обозначают буквами **АИ** с соответствующим ОЧ_И, например, АИ-93, АИ-98.

Повышения ОЧ можно добиваться не только изменением его углеводородного состава, но и введением антидетонационных присадок, таких как тетраэтилсвинец (в настоящее время не используется, поскольку является причиной выбросов двигателями токсичных соединений свинца), ме-

тилтретичнобутиловый эфир (МТБЭ), марганцевые антидетонаторы (ЦТМ, МЦТМ), железосодержащие присадки (ферроцены).

Бензин является многофракционной жидкостью, так как в его состав входят различные углеводороды. С **фракционным составом** бензина связаны такие характеристики двигателя, как его пуск, образование паровых пробок в системе питания, прогрев и приемистость, экономичность и долговечность работы.

Наличие различных фракций в бензине характеризуется **кривой перегонки**, получаемой следующим образом. Во время перегонки записывают температуру начала кипения, затем выкипания 10%, 50%, 90% и конца перегонки. С 1 января 1999г. на территории России введён в действие новый стандарт на бензины – ГОСТ Р 51105-97 “Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированные бензины” (см. Приложение, табл. 1 и 2).

В настоящее время бензин является основным топливом и для авиационных ДВС.

Авиационные двигатели по отношению к автомобильным как правило более теплонапряженные и имеют большую удельную мощность. В результате, к их качеству выдвигаются более высокие требования. ГОСТ 1012-72 [16] предусматривает две марки авиационных бензинов: **Б-91/115** и **Б-95/130**. Марка авиабензина означает его октановое число по моторному методу, указываемое в числителе, и сортность - в знаменателе дроби. Сортность показывает в процентном отношении, какую мощность может развить двигатель на данном бензине по сравнению с изооктаном и оценивает детонационные свойства авиационных бензинов при фарсированных режимах и богатой смеси. В 1988-1992 гг. после проведения комплекса исследований и испытаний был разработан единый авиационный бензин Б-92 без нормирования показателя "сортность на богатой смеси", вырабатываемый по ТУ 38.401-58-47-92. Использование авиабензина Б-92 без нормирования показателя сортности позволило наряду с обеспечением нормальной работы двигателей на всех режимах значительно расширить ресурсы авиабензинов и снизить содержание в них токсичного тетраэтил-

свинца. В настоящее время для эксплуатации авиационных ДВС в России производят авиабензины двух марок: Б-91/115 и Б-92. Также разработаны технические условия на авиационный бензин марок Б-100/130 и Б-100/130 малоэтилированный - ТУ 38.401-58-197-97. Установленные нормы к качеству указанных бензинов соответствуют европейским спецификациям на бензины марок 100 и 100LL. Кроме вышеуказанных марок авиационных бензинов, также продолжается производство неэтилированного авиационного бензина Б-70 (ТУ 38.101913-82), который используется практически только как бензин-растворитель (см. приложение).

В связи с тем, что к авиационным бензинам предъявляются более жесткие требования, чем к автомобильным, в их состав входят компоненты ограниченного числа технологических процессов: прямой перегонки нефти, каталитического риформинга, алкилирования, ароматизации. В состав авиационных бензинов могут также входить продукты изомеризации прямогонных фракций. Продукты вторичных процессов, содержащие олефиновые углеводороды, для получения авиационных бензинов не используются. Компонентный состав авиационных бензинов зависит в основном от их марки и в меньшей степени, чем для автомобильных бензинов, определяется набором технологических установок на нефтеперерабатывающем заводе.

Базовым компонентом для выработки авиационных бензинов марок Б-92 и Б-91/115 обычно являются бензины каталитического риформинга. В качестве высокооктановых компонентов могут быть использованы алкилбензин, изооктан, изопентан и толуол.

Авиационный бензин каталитического риформинга обладает высокой детонационной стойкостью на богатых и бедных смесях. Чем больше суммарное содержание в бензине ароматических углеводородов, тем выше его сортность на богатой смеси.

Для обеспечения требований ГОСТ и ТУ по детонационной стойкости, теплоте сгорания, содержанию ароматических углеводородов к базовым бензинам добавляют изопарафиновые и ароматические компоненты - алкилбензин, изомеризат и толуол.

В целях обеспечения требуемого уровня детонационных свойств к авиационным бензинам добавляют антидетонатор тетраэтилсвинец (от 1,0 до 3,1 г на 1 кг бензина) в виде этиловой жидкости. Для стабилизации этиловой жидкости при хранении авиабензинов добавляется антиокислитель 4-оксидифениламин или Агидол-1.

Как и все этилированные топлива, для безопасности в обращении и маркировки, авиационные бензины должны быть окрашены. Бензины Б-91/115 и Б-92 окрашиваются красителями в зеленый цвет, Б-95/130 - в желтый цвет, Б-100/130 - в голубой цвет.

Дизельное топливо (ДТ). Поскольку в дизелях отсутствует принудительное зажигание ТВС, то одним из важнейших и специфических требований к используемому топливу является его воспламеняемость в среде сжатого воздуха с температурой 500...800⁰ С. Это свойство дизельного топлива оценивается так называемым **цетановым числом (ЦЧ)**.

В отличие от октанового числа бензинов ЦЧ дизельного топлива не должно быть максимальным. Его оптимум принимается на уровне 45...50. Снижение ЦЧ ДТ ниже 40 приводит к существенной задержке воспламенения первых порций топлива, поступивших в камеру сгорания. В результате в камере накапливается топливо, которое затем, вспыхнув, развивает чрезмерно высокое давление продуктов сгорания. Нагрузки на ЦПГ и КШМ двигателя возрастают, что приводит к повышенному их износу. Увеличение ЦЧ выше 50 изменяет расчётный темп выгорания ТВС, что приводит к снижению топливной экономичности двигателя и его мощности, а также вызывает повышение содержания сажи в продуктах сгорания (дымление двигателя).

Изменения величины ЦЧ добиваются вариациями углеводородного состава топлива и введением кислородосодержащих присадок. Так увеличение доли ароматических углеводородов приводит к снижению ЦЧ, а увеличение содержания непредельных углеводородов к его росту. К повышению ЦЧ приводит и подмешивание присадок: перекиси ацетона, изоамилнитрата, этилнитрата.

Поскольку ДТ имеет в своём составе тяжёлые углеводороды парафинового ряда, для него очень важными являются низкотемпературные свойства. Суть в том, что при существенно отрицательных температурах в ДТ образуются микрокристаллы высокоплавких парафинов, которые забивают фильтры тонкой очистки, т.е. прекращают подачу топлива. Учитывая эту особенность ДТ, а также то, что в нашей стране большая часть территории находится в зоне холодных климатических условий, разработаны зимние и арктические марки топлив, допускающие их применение при температурах воздуха до минус 50 °С.

В зависимости от условий применения для быстроходных автомобильных дизелей установлены три марки дизельного топлива, согласно ГОСТ 305-82 [17] (см. приложение):

Л (летнее) - для эксплуатации двигателя при температуре окружающего воздуха 0 °С и выше;

З (зимнее) - для эксплуатации двигателя при температуре окружающего воздуха минус 20...30 °С;

А (арктическое) - для эксплуатации двигателя при температуре окружающего воздуха минус 50 °С.

Иногда обозначение ДТ сопровождается цифровыми символами. У летнего топлива после “Л” цифры обозначают процент серы в топливе и температуру вспышки; у зимнего и арктического топлива – процент серы и температуру застывания. Например, “Л-0,1-40” или “З-0,2-35”.

Кроме жидких, в современных ДВС также используются газообразные топлива: **сжатые (КПГ - компримированный природный газ) и сжиженные газы (СНГ - сжиженный нефтяной газ).**

В качестве сжатых газов используются различные виды естественных и промышленных высоко- и средне-калорийных газов, состоящих из нескольких горючих и инертных компонентов. Лучшим из горючих компонентов сжатых газов является метан, обладающий высокими теплотворностью и октановым числом, а также достаточно широкими концентрационными пределами воспламенения ТВС.

Горючие вещества, которые легко газифицируются, но при небольшом давлении (до 1,6 МПа) и температуре в эксплуатационном диапазоне - 40...+45°С находятся в сжиженном состоянии, принято называть сжиженными газами. К ним относятся предельные углеводороды парафинового ряда: этан, пропан и бутан и непредельные углеводороды олефинового ряда: этилен, пропилен и бутилен. Перечисленные вещества в чистом виде в качестве топлива для ДВС применяются крайне редко. Чаще их используют в виде смеси пропана (C_3H_8) и бутана (C_4H_{10}) с незначительными примесями к ним других составляющих. Физико-химические и эксплуатационные свойства газообразных топлив существенно отличаются от бензинов и дизельных топлив (см. приложение).

При хранении сжиженных газов в баллонах часть пространства занята парами, находящимися в состоянии насыщения. Упругость этих паров находится в прямой зависимости от температуры. Для обеспечения нормальной подачи топлива в двигатель желательно иметь примерно постоянное давление в паровой подушке вне зависимости от температуры окружающей среды. По этой причине в районах с жарким климатом используют смесь из 80...90% бутана и 20... 10% пропана. В средней полосе нашей страны весной и осенью содержание пропана в топливной смеси доводят до 50%. Зимой в качестве топлива используют только пропан. При полной ёмкости баллона для сжиженного газа 77 л и рабочем давлении 1,4 МПа объём сжиженного газа в баллоне составляет около 70 л или 85...90% его полной ёмкости.

ГОСТ 27578-87 «Газы сжиженные нефтяные. Топливо для газобаллонных автомобилей. Технические условия» предусматривает две марки газа: **зимнюю** – ПА (пропан автомобильный) и **летнюю** – ПБА (пропан-бутановая смесь автомобильная). Основные характеристики этих топлив приведены в приложении.

Сжатый (компримированный) природный газ как топливо для автомобильных двигателей выпускается в соответствии с ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный сжатый для газобаллонных автомобилей». Его ос-

новые характеристики при температуре 20⁰С и давлении 0,1013 МПа показаны в таблице приложения.

1.2.2. Топлива для газотурбинных двигателей

Для газотурбинных двигателей используются реактивные топлива. Наиболее распространенное реактивное топливо - керосиновые фракции, получаемые прямой перегонкой нефти с последующей гидроочисткой.

Реактивные топлива производят для самолетов дозвуковой авиации по ГОСТ 10227-86 и для сверхзвуковой авиации по ГОСТ 12308-89 [19]. Согласно ГОСТ 10227-86 предусмотрено производство пяти марок топлива: ТС-1, Т-1, Т-1С, Т-2 и РТ. По ГОСТ 12308-89 производят две марки топлива: Т-6 и Т-8В. Фактически массовыми топливами в настоящее время являются ТС-1 (высшего и первого сортов) и РТ (высшей категории качества). Основное сырье для производства этих реактивных топлив — среднестиллятная фракция нефти, выкипающая в пределах температур 140-280⁰С.

Топливо ТС-1 в зависимости от качества перерабатываемой нефти (содержания меркаптанов и общей серы в дистиллятах) получают либо прямой перегонкой, либо в смеси с гидроочищенным или демеркаптанализованным компонентом (смесевое топливо). Содержание гидроочищенного компонента в смеси не должно быть более 70% во избежание значительного снижения противозносных свойств. Гидроочистку используют, когда в керосиновых дистиллятах нефти содержание общей и меркаптановой серы не соответствует требованиям стандарта, демеркаптанализацию — когда только содержание меркаптановой серы не соответствует требованиям стандарта.

Топливо РТ получают, как правило, гидроочисткой прямогонных дистиллятов с пределами выкипания 135-280⁰С. В качестве сырья для гидроочистки используют дистилляты, из которых нельзя получить топливо ТС-1 из-за повышенного сверх нормы содержания общей и меркаптановой серы. При гидроочистке из нефтяного дистиллята удаляются агрессивные и нестабильные соединения, содержащие серу, азот и кислород, при этом повышается термическая стабильность и снижается коррозионная агрессивность топлива. Для улучшения пониженных в результате применения гидрогенизационных про-

цессов химической стабильности и противоизносных свойств в топливо вводят антиокислительные и противоизносные присадки. При переработке мало-сернистых западно-сибирских нефтей топливо РТ может быть получено прямой перегонкой с введением антиокислительной и противоизносной присадок для сохранения высокого уровня эксплуатационных показателей.

1.2.3. Топлива для котлов, котельных установок, топочных устройств, промышленных печей и бытовых приборов

В топочных устройствах может использоваться **природный газ** и **мазут**. Бытовые нагревательные устройства (газовые горелки, плиты) в основном работают на природном газе.

В качестве топлива для промышленных топок и бытовых устройств в основном используются газы, добываемые из чисто газовых месторождений, которые представляют собой сухой газ без тяжелых углеводородов.

В состав газообразного топлива входят горючая и негорючая части. Чем больше горючая часть топлива, тем больше удельная теплота его сгорания. Различия в физико-химических и теплотехнических характеристиках газового топлива обусловлены разным количеством в составе газа горючих и негорючих газообразных компонентов (балластов), а также вредных примесей.

К горючим компонентам относятся водород, метан, этан, пропан, бутан и оксид углерода. Содержание метана в природных газах достигает 98%, поэтому его свойства практически полностью определяют свойства природного газа. Точный состав природного газа зависит в основном от характеристик конкретного месторождения, средний состав представлен на рис. 1.9. Технические условия на природные горючие газы, предназначенные в качестве топлива для промышленного и коммунально-бытового использования приведены в ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия».

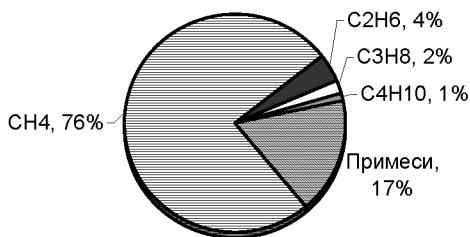


Рис. 1.9. Примерный углеводородный состав природного газа

Для своевременного обнаружения утечки все горючие газы, направленные в городские газопроводы, подвергают одоризации, т. е. придают им резкий специфический запах, по которому их легко обнаружить даже при незначительных концентрациях в воздухе помещений. Одоризация газов производится с помощью специальных жидкостей, обладающих сильными запахом. Наиболее часто в качестве одоранта применяют этил меркаптан.

Котельные топлива, которые применяют в стационарных паровых котлах и некоторых промышленных печах, а также тяжелые моторные топлива судовых энергетических установок являются мазутами нефтяного происхождения. К котельным топливам относят топочные мазуты марок 40 и 100, вырабатываемые по ГОСТ 10585-99, к тяжелым моторным топливам - флотские мазуты Ф-5 и Ф-12 по ГОСТ 10585-99.

Мазут - жидкий продукт темно-коричневого цвета, являющийся остатком после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350-360°С. Является смесью углеводородов, нефтяных смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов и т.д. Физико-химические свойства мазута зависят от состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций. Низшая теплота сгорания мазута 39,4-40,7 МДж/кг. Типичное распределение смолисто-асфальтеновых веществ в мазутах показано в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Содержание смол и асфальтенов в мазутах

	Смолы	Асфальтены	Карбены и карбоиды

Мазут атм. перегонки сернистая нефть	13,6	0,9	0,03
Малосернистая нефть	14,0	0,1	0,03
Мазут вторичной переработки нефти	10,2	8,4	0,9

Стандарт на котельное топливо - ГОСТ 10585-99 предусматривает выпуск четырех его марок: флотских мазутов **Ф-5** и **Ф-12**, которые по вязкости классифицируются как легкие топлива, топочных мазутов марки 40 - как среднее и марки 100 – как тяжелое топливо. Цифры указывают ориентировочную вязкость соответствующих марок мазутов при 50°С. Топочные мазуты марок 40 и 100 изготавливают из остатков переработки нефти. В мазут марки 40 для снижения температуры застывания до 10 °С добавляют от 8 до 15 % среднедистиллятных фракций, в мазут марки 100 дизельные фракции не добавляют.

Флотские мазуты марок **Ф-5** и **Ф-12** предназначены для сжигания в судовых энергетических установках. По сравнению с топочными мазутами марок 40 и 100 они обладают лучшими характеристиками: меньшими вязкостью, содержанием механических примесей и воды, зольностью и более низкой температурой застывания. Флотский мазут марки **Ф-5** получают смешением продуктов прямой перегонки нефти: в большинстве случаев 60-70 % мазута прямогонного и 30-40 % дизельного топлива с добавлением де-прессорной присадки. Допускается использовать в его составе до 22 % керосиногазойлевых фракций вторичных процессов, в том числе легкого газойля каталитического и термического крекинга. Флотский мазут марки **Ф-12** вырабатывают в небольших количествах на установках прямой перегонки нефти. Основными отличиями мазута **Ф-12** от **Ф-5** являются более жесткие требования по содержанию серы (0,6 % против 2,0 %) и менее жесткие требования по вязкости при 50°С (12 °ВУ против 5 °ВУ).

Печное бытовое топливо предназначено для сжигания в отопительных установках небольшой мощности, расположенных непосредственно в жилых помещениях, а также в теплогенераторах средней мощности, используемых в сельском хозяйстве для приготовления кормов, сушки зерна, фруктов, консервирования и других целей. Печное бытовое топливо вырабатывается из

дизельных фракций прямой перегонки и вторичного происхождения - дистиллятов термического, каталитического крекинга и коксования. Характеристика топлива должна соответствовать ТУ 38. 101656-87 приведена в таблице 10 приложения. По фракционному составу печное бытовое топливо может быть несколько тяжелее дизельного топлива по ГОСТ 305-82 (до 360 °С перегоняется до 90 % вместо 96 %, вязкость печного топлива до 8,0 мм²/с при 20 °С против 3,0-6,0 мм²/с дизельного). В нем не нормируются цетановое и йодное числа, температура помутнения. При переработке сернистых нефтей массовая доля серы в топливе - до 1,1 %.

Вопросы к главе.

- 1. Какие классы углеводородов вам известны?**
- 2. Что представляют собой полициклические ароматические углеводороды?**
- 3. Какие углеводородные топлива используются в настоящее время в двигателях автомобильного транспорта?**
- 4. В чем отличия авиационных бензинов от автомобильных?**
- 5. Как расшифровываются обозначения автомобильных бензинов?**
- 6. Какие реактивные топлива наиболее широко используются в современной отечественной авиации?**
- 7. Чем отличаются по химическому составу реактивные топлива от автомобильных?**
- 8. Каков химический состав топлив для топок?**

ГЛАВА 2. КАНЦЕРОГЕННАЯ ОПАСНОСТЬ И ЕЕ ИСТОЧНИКИ

2.1. Канцерогинез и канцерогены. Санитарные нормы

Канцерогенезом называется процесс возникновения злокачественных новообразований в результате действия **канцерогенов**. Канцерогены - это вещества, способные вызвать раковые опухоли или ускорять процесс их образования. В свою очередь канцерогенность характеризует способность того или иного фактора вызывать опухолевые заболевания. Канцерогенная опасность – это вероятность возникновения опухолей у людей, подвергшихся воздействию канцерогенных факторов.

Существует несколько классификаций канцерогенов, построенных на основе разграничения по различным признакам. Так, канцерогены могут быть подразделены по источникам происхождения (природные и антропогенные), по химической структуре и т.д. В практическом плане, применительно к оценке опасности, наиболее целесообразна классификация Международного Агентства Изучения Рака (МАИР). В ней 837 известных канцерогенов распределяются по четырем группам.

В первой группе (74 наименования) содержатся канцерогены, опасность которых по отношению к человеку безусловно доказана. Вторая группа состоит из двух подгрупп (2А и 2Б). Первая подгруппа (57 факторов) содержит канцерогены, действие которых на человека установлено лишь частично, но доказано для животных. Вторая подгруппа включает 225 наименований канцерогенов, действие которых на человека ограничено доказано, но для которых нет убедительных доказательств для животных. В третью группу включено 480 канцерогенов, действие которых на человека не установлено. Наконец, в четвертой группе, включающей пока лишь одно соединение (капролактам) будут находиться канцерогены, вероятно неопасные для человека. В упрощенном виде всем четырем группам могут быть даны следующие названия:

- 1- «Достаточное доказательство канцерогенности»;
- 2- «Ограниченное доказательство канцерогенности»;

- 3- «Недостаточно доказательств канцерогенности»;
- 4- «Доказательства маловероятной канцерогенности».

Классификационные группы по МАИР представлены в табл. 2.1. Такая классификация имеет ряд особенностей. В частности, она может изменяться по отношению к отдельным веществам по мере накопления исследовательских данных. Вместе с тем опасность некоторых канцерогенов в соответствии с стандартами отдельных стран может не соответствовать классификации МАИР.

В нашей стране канцерогены, как и другие вредные для человека вещества, подразделены на классы опасности. Деление по классам опасности проведено в зависимости от следующих показателей:

- предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны,
- средней смертельной дозы при введении в желудочно-кишечный тракт, нанесении на кожу,
- средней смертельной концентрации в воздухе,
- коэффициента возможности ингаляционного отравления (КВИО),
- зоны острого действия,
- зоны хронического действия.

Таблица 2.1. **Классификационные группы канцерогенов по МАИР**

Группа 1	Агент (смесь) является канцерогенным для людей. Факторы внешнего воздействия канцерогенны для людей.
Группа 2А	Агент (смесь) является вероятно канцерогенным для людей. Факторы внешнего воздействия вероятно канцерогенны для людей.
Группа 2В	Агент (смесь) является возможно канцерогенным для людей. Факторы внешнего воздействия возможны канцерогенны для людей.
Группа 3	Агент (смесь, факторы внешнего воздействия) не классифицируются как являющиеся канцерогенными для людей.
Группа 4	Агент (смесь, факторы внешнего воздействия) являются вероятно не канцерогенными для людей.

Отнесение вредного вещества к классу опасности производят в соответствии с ГОСТом и по показателю, значение которого соответствует наибо-

лее высокому классу опасности. Классы опасности веществ: 1 - чрезвычайноопасные, 2 - высоко опасные, 3 - умеренно опасные и 4 - мало опасные. Загрязняющие вещества по степени воздействия на организм человека разделены по следующим классам опасности (ГОСТ 12.1.007-76):

I - чрезвычайно опасные ($\text{ПДК}_{\text{рз}} < 0,1 \text{ мг/м}^3$);

II - высоко опасные ($\text{ПДК}_{\text{рз}} = 0,1 - 1,0 \text{ мг/м}^3$);

III - умеренно опасные ($\text{ПДК}_{\text{рз}} = 1,0 - 10,0 \text{ мг/м}^3$);

IV - мало опасные ($\text{ПДК}_{\text{рз}} > 10,0 \text{ мг/м}^3$).

Продолжительность жизни человека, его здоровье и условия существования в значительной мере определяются окружающей его средой. При этом такое взаимодействие имеет и обратную связь, в свою очередь человек весьма активно изменяет параметры и состояние окружающей среды. Таким образом, становится очевидным, что это воздействие человека по некоторым составляющим должно быть ограничено для исключения появления неблагоприятных для него последствий. Это своеобразное регулирование взаимоотношений человека и среды в которой он обитает, осуществляется посредством **гигиенических нормативов**.

Гигиенические нормативы - это количественные показатели интенсивности факторов окружающей среды, позволяющие формировать оптимальные или допустимые условия жизнедеятельности человека. Разработаны для условий проживания, труда, питания, обучения, культурного досуга и т.д. К гигиеническим нормативам, ограничивающим интенсивность воздействия на организм вредных и опасных факторов окружающей среды, относятся **предельно допустимые концентрации (ПДК)** химических веществ в воздухе рабочей зоны и зоны проживания населения, в питьевой воде и продуктах питания, предельно допустимые уровни (ПДУ) и дозы (ПДД) физических факторов, например, шума, вибрации, ионизирующих излучений.

Предельно допустимые концентрации — максимальные концентрации вредного вещества в объектах окружающей среды, которые в условиях постоянного воздействия или в отдаленные сроки после него не вызывают у человека и его потомства каких-либо заболеваний или отклонений в состоя-

нии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований. Являются необходимыми критериями при осуществлении санитарной охраны воздуха рабочей зоны, атмосферы населенных мест, воды, почвы и продуктов питания.

С точки зрения процессов сжигания углеводородных топлив и выбросов продуктов их сгорания наибольшую актуальность имеют предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны и в атмосфере. Экологический норматив предельно допустимой концентрации определяется как критерий, который отражает предельно допустимое максимальное содержание вредных (загрязняющих) веществ в компонентах окружающей среды и при котором отсутствует вредное воздействие на ее состояние.

Установление порядка разработки и утверждения нормативов предельно допустимой концентрации относится к ведению органов государственной санитарно-эпидемиологической службы Министерства здравоохранения Российской Федерации (гигиенический норматив) и государственных органов в области охраны окружающей среды (экологический норматив). Нормативы качества окружающей среды являются едиными для всей территории Российской Федерации.

Установление ПДК базируется на принципах опережения их разработки по отношению к внедрению новых химических соединений в народное хозяйство, приоритета медицинских показаний перед техническими возможностями и другими технико-экономическими критериями, порогости всех типов действия химических соединений (в т. ч. мутагенного и канцерогенного) на целостный организм с учетом необходимости комплексного подхода к установлению порогов вредного действия. Обоснование ПДК вредных веществ проводят по результатам экспериментов на лабораторных животных, включая изучение влияния веществ на различные функции организма, в т. ч. и репродуктивную (гонадотропный и эмбриотропный эффекты), на наследственный аппарат (мутагенный эффект), на выявление возможности отдаленных последствий (ускоренное старение, канцерогенный эффект); в ряде случаев используют данные наблюдений за людьми, эпидемиологические сведения о влиянии веществ на здоровье работающих или

проживающих в определенной местности лиц и другие материалы. ПДК различных веществ в разных средах устанавливаются по лимитирующему признаку вредности: санитарно-токсикологическому, общесанитарному или органолептическому.

Количественно ПДК определяются, как правило, для воздуха в $мг/м^3$, для воды в $мг/л$, для продуктов питания и почвы в $мг/кг$, для кожи в $мг/см^2$.

Экспертами установлено, что до 80% заболеваний раком обусловлено состоянием окружающей среды и в частности - окружающим человека воздухом. Поэтому с точки зрения продуктов сгорания, наиболее актуальны ПДК для воздушной среды:

1. ПДК_{рз} - это предельно допустимая концентрация вещества в воздухе рабочей зоны ($мг/м^3$). Эта концентрация при ежедневной (кроме выходных дней) работе в пределах 8 часов или при другой продолжительности рабочего дня (но не более 41 часа в неделю) в течение всего рабочего стажа не должна вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследования, в процессе работы или в отдаленные сроки настоящего и будущего поколений. Рабочей зоной считается пространство высотой до 2 м над уровнем пола или площадки, на которой находятся места постоянного или временного пребывания работающих;

2. ПДК_{мр} - предельно допустимая максимальная разовая концентрация вещества в воздухе населенных мест ($мг/м^3$). Эта концентрация при вдыхании в течение 20 минут не должна вызывать рефлекторных (ощущение запаха, световой чувствительности и т.д.) реакций в организме человека;

3. ПДК_{сс} - предельно допустимая среднесуточная концентрация вещества в воздухе населенных мест ($мг/м^3$). Эта концентрация не должна оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия при неограниченно долгом вдыхании.

Концентрация вредного вещества в воздухе производственных помещений не должна превышать ПДК_{рз}, в воздухе для вентиляции производ-

ственных помещений - 0,3 ПДК_{рз}, в атмосферном воздухе населенных пунктов - ПДК_{мр}, в зоне отдыха и курортов - 0,8 ПДК_{мр}.

За рубежом, например, в США, часто пользуются другим выражением концентрации:

$$i \text{ ei}^{-1} = \frac{i \text{ áúâì çàãðýçí âí èÿ}}{10^6 i \text{ áúâì i à çàãðýçí âí i i \text{ ã ä çáòòà}} = 10^{-4} \% (i \text{ áúâì i ú ò)$$

Для пересчета концентрации используют соотношение:

$$i \text{ ä} / i \text{ ã}^3 = \frac{i \text{ ei}^{-1} \cdot i}{24,5},$$

где M - молекулярная масса загрязнителя;

24,5 - объем в литрах 1 моль газа при 25°C и 760 мм рт.ст.

С точки зрения воздействия на окружающую среду весь класс углеводородов относится к загрязняющим веществам. Вместе с тем, степень неблагоприятного воздействия отдельных групп углеводородов существенно отличается, а их сравнительную оценку можно провести по утвержденным санитарным нормам предельно допустимых концентраций (ПДК), выборочно отраженных в таблице 2.1 [7, 44]. Из представленных данных следует, что наименьшими токсическими свойствами обладают предельные алифатические углеводороды (ПДК на уровне 60..300 мг/м³, класс опасности – 4); далее следуют непредельные алифатические и нафтеновые углеводороды, а также ароматические углеводороды с числом колец до двух включительно (ПДК_{атм.возд.} = 0,003...3,0 мг/м³, ПДК_{раб.зоны} = 15...100 мг/м³, класс опасности – 2...4). Для ПАУ (фенантрен, пирен) установлены еще более низкие ПДК, хотя и только для воздуха рабочей зоны (ПДК_{раб.зоны} = 0,03...0,8 мг/м³, класс опасности – 1...2). Особое место в этом списке занимает бенз(а)пирен (класс опасности - 1), предельно допустимые концентрации которого как для атмосферного воздуха, так и для рабочей зоны на несколько порядков жестче, чем для углеводородов любой другой группы. Это связано с тем, что бенз(а)пирен (а также некоторые другие ПАУ) обладает способностью вызывать раковые заболевания у живых организмов (канцерогенная ак-

тивность) и мутацию клеток (мутагенная активность).

На основе анализа широкого спектра данных в работе выделена группа ПАУ, наиболее распространенных в окружающей среде и отходах производства. Часть этих соединений, характерных для продуктов неполного сгорания углеводородных топлив, представлена в табл. 2.2. Здесь степень канцерогенной и мутагенной активности ПАУ подразделена на 5 классов: максимальному воздействию на живые организмы соответствуют четыре "+"; полное отсутствие влияния обозначено как "-". Среди данной группы ПАУ наиболее сильными канцерогенными и мутагенными свойствами обладают бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен, что соответствует выводам Международной организации по исследованию канцерогенов (IARC) [27], а также результатам исследований отечественных ученых [38, 55, 72].

Кроме того, по последним данным ATSDR/EPA (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry / Environmental Protection Agency. USA*) за 1997 – 1999 годы в приоритетном списке 20-ти наиболее опасных загрязняющих веществ бенз(а)пирен занимает восьмое место. Из группы канцерогенных ПАУ в этот список также входят: бенз(б)флуорантен (9 место) и дибенз(а,h)антрацен (17 место).


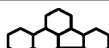
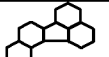
Таблица 2.2. **Предельно допустимые концентрации углеводородов в воздухе населенных мест и рабочей зоне**

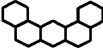
Наименование	ПДК, мг/м ³			Класс опасности
	в воздухе населенных мест		в воздухе рабочей зоны	
	максимальная разовая	среднесуточная		
<i>Смеси углеводородов, углеводороды в топливе</i>				
Углеводороды алифатические, C ₁ -C ₁₀ (в пересчете на С)	-	-	300	4
Углеводороды предельные, C ₁₂ -C ₁₉ (в пересчете на С)	1	-	-	4

Керосин (в пересчете на С)	-	-	300	4
Бензин (в пересчете на С)	5	1,5	100	4
<i>Алифатические углеводороды (алканы, алкены, диены, алкины)</i>				
Бутан, C ₄ H ₁₀	200	-	300	4
Пентан, C ₅ H ₁₂	100	-	300	4
Гексан, C ₆ H ₁₄	60	-	300	4
Этилен, C ₂ H ₄	3	3	100	3
Пропилен, C ₃ H ₆	3	3	100	3
Дивинил, C ₄ H ₆	3	1	100	4
Изопрен, C ₅ H ₈	0,5	-	-	3
<i>Нафthenовые углеводороды</i>				
Циклогексан, C ₆ H ₁₂	1,4	1,4	80	4
<i>Ароматические углеводороды, ПАУ</i>				
Бензол, C ₆ H ₆	1,5	0,1	15	2
Толуол, C ₇ H ₈	0,6	0,6	50	3
Нафталин, C ₁₀ H ₈	0,003	0,003	20	4
Метилнафталин, C ₁₁ H ₁₀	-	-	20	3
Фенантрен, C ₁₄ H ₁₀	-	-	0,8	2
Пирен, C ₁₆ H ₁₀	-	-	0,03	1
Бенз(а)пирен, C₂₀H₁₂	0,001	10⁻⁶	0,00015	1

В работах [1, 55, 71, 72] подчеркивается особая роль бенз(а)пирена в группе канцерогенных ПАУ, так как это соединение достаточно стабильно, что позволяет ему накапливаться в окружающей среде в течение длительного времени и переноситься на значительные расстояния. Кроме того, ни в одном исследовании не было обнаружено отсутствия бенз(а)пирена при наличии других ПАУ.

Таблица 2.3. Канцерогенная и мутагенная активность ПАУ

ПАУ	Структурная формула	Химическая формула (молек. вес)	Активность	
			канцерогенная	мутагенная
Антрацен		C ₂₂ H ₁₂ (276)	++	+
Бенз(б)флуорантен		C ₂₀ H ₁₂ (252)	+++	++
Бенз(ј)флуорантен		C ₂₀ H ₁₂ (252)	+++	+++

Бенз(к)флуорантен		C ₂₀ H ₁₂ (252)	+	++
Бенз(ghi)перилен		C ₂₂ H ₁₂ (276)	+	+
Бенз(е)фенантрен		C ₁₈ H ₁₂ (228)	++	++
Бенз(а)пирен		C ₂₀ H ₁₂ (252)	++++	++++
Бенз(е)пирен		C ₂₀ H ₁₂ (252)	-	+
Дибенз(а,е)антрацен		C ₂₂ H ₁₄ (278)	+	+++
Дибенз(а,һ)антрацен		C ₂₂ H ₁₄ (278)	++++	+++
Дибенз(а,і)антрацен		C ₂₂ H ₁₄ (278)	++	+
Пирен		C ₁₆ H ₁₀ (202)	-	-
Дибенз(а,е)пирен		C ₂₄ H ₁₄ (302)	++	++
Флуорантен		C ₁₆ H ₁₀ (202)	-	+

Вся совокупность свойств этого вещества послужила причиной для идентификации бенз(а)пирена как индикатора присутствия канцерогенных ПАУ в продуктах сгорания и объектах окружающей среды [1, 9, 28, 30, 36, 38, 50, 72]. На основе этих выводов в отечественной практике и приняты ПДК только для одного канцерогенного ПАУ – бенз(а)пирена (табл.2.2). Таким образом, по сути БП - маркерный канцероген для ПАУ.

2.2. Источники канцерогенных выбросов при сжигании углеводородных топлив

К сожалению для человечества, существует огромное количество источников канцерогенной опасности, которые можно разделить на две группы: природные и антропогенные (порожденные человеком). Их воздействие на организм может происходить как в закрытых помещениях,

так и на открытой местности, как при вдыхании воздуха и контакте кожи с отдельными веществами, так и с пищей.

К природным источникам канцерогенной опасности можно отнести: космохимические явления (падение на землю метеоритов и других тел из космоса вулканическую деятельность, геохимические процессы (канцерогены содержащиеся в рудах, выделение радона и т.д.) и отдельные элементы живой природы (плесневой грибок афлатоксин, некоторые папоротники, водоросли и т.д.). К антропогенным источникам относятся: отходы промышленности, загрязнение окружающей среды при добыче и транспортировке полезных ископаемых, технологические процессы, отдельные виды удобрений и пищевых добавок, лекарственных препаратов и косметических средств, компоненты продуктов сгорания углеводородных топлив.

Распространение бенз(а)пирена (и других канцерогенных ПАУ) в объектах окружающей среды носит глобальный характер [1, 71, 72]. Так, например, ежегодно в биосферу Земли при извержении вулканов поступает до 24 тонн бенз(а)пирена с пеплом и до сотен тонн с лавой [14]. Вместе с тем, проведенные исследования по фоновому мониторингу полициклических ароматических углеводородов показывают [1], что основная масса канцерогенных ПАУ поступает в окружающую среду в результате деятельности человека и только незначительная часть эмиссии этих веществ обусловлена естественными природными процессами.

В настоящее время установлено, что основными источниками выбросов канцерогенных углеводородов в атмосферу являются теплоэлектростанции, котельные установки, металлургические производства, транспортные двигатели и другие технологические системы, в которых происходит сжигание или термическая обработка органических топлив. Попавшие в атмосферу химические канцерогены могут переноситься на значительные расстояния (при частичном разрушении под действием ультрафиолетовых лучей). В дальнейшем, оседая на землю, эти вещества способны проникать в глубокие слои почвы, вплоть до грунтовых вод, и накапливаться там, затем переходить в продукты растениеводства, попадать

в корм животным, то есть, прямым или косвенным путем загрязнять пищу человека, создавая кроме атмосферного воздействия дополнительную канцерогенную нагрузку на живые организмы [71, 72]. По данным Ф.Я. Ровинского с соавторами [1] глобальная эмиссия только бенз(а)пирена (БП) в масштабах всего Земного шара составляет до 5000 тонн в год. При этом наблюдается существенная неравномерность среднестатистических данных по содержанию БП в атмосферном воздухе в зависимости от промышленного развития тех или иных регионов. Например, если среднегодовые концентрации БП в Антарктиде и над поверхностью океанов составляют всего $0,001 \dots 0,01 \text{ нг/м}^3$, то в промышленно развитых регионах мира (Северная Америка, Европа, Россия) достигают $0,3 \dots 0,5 \text{ нг/м}^3$. Повсеместно выражена и сезонная динамика, причем в зимнее время уровень загрязнения атмосферы бенз(а)пиреном в несколько раз выше, чем летом, и может превышать уровень ПДК, т.е. 1 нг/м^3 (данные для европейской части России) [1].

Наибольшая загрязненность атмосферного воздуха канцерогенными ПАУ наблюдается в крупных городах и промышленных районах, причем также как и для региона в целом, здесь имеется значительная неравномерность распределения канцерогенов в воздушном бассейне населенных мест. По данным работы [75] средние концентрации БП, регистрируемые на автомобильных магистралях городов, в 5 раз больше, чем в жилых районах, и более чем на порядок выше по отношению к внутригородским паркам. Таким образом, двигатели внутреннего сгорания являются важными источниками загрязнения атмосферы городов канцерогенными ПАУ [9, 52, 53, 57, 58]. При этом отмечается, что в местах интенсивного движения автотранспорта концентрация БП в воздухе может достигать $0,1 \text{ мкг/м}^3$, то есть на два порядка превышать уровень ПДК (см. табл. 2.2). При этом для равной интенсивности автомобильного движения наибольшие величины $C_{БП}$ наблюдаются на более узких улицах и особенно в районах перекрестков [71]. Еще более усугубляет данную проблему повсеместное увеличение парка автомобилей. Поэтому количественное определение выбросов БП и других канцерогенных ПАУ в отработавших газах дви-

гателей внутреннего сгорания имеет первостепенное значение.

На основе анализа результатов исследования содержания БП в отработавших газах карбюраторных и дизельных двигателей показано, что концентрация данного канцерогенного углеводорода обычно находится в диапазоне $C_{БП} = 0,5 \dots 20$ мкг/м³ [53, 57, 58]. Выбросы канцерогенных ПАУ зависят от типа и технического состояния двигателя, используемого топлива, режима работы. Типичные удельные выбросы (т.е. выбросы i -го загрязняющего вещества в расчете на 1 кг сгоревшего топлива, EI_i) по данным работы [9] составляют: для бензиновых двигателей – $EI_{БП} \approx 20$ мкг/кг; для дизельных двигателей – $EI_{БП} \approx 80$ мкг/кг. При испытании дизельного двигателя на различных нагрузках получены сопоставимые уровни выбросов – $EI_{БП} = 30 \dots 110$ мкг/кг ($C_{БП} = 1 \dots 7$ мкг/м³). Для двухтактного бензинового двигателя, средняя концентрация БП в отработавших газах составила $C_{БП} \approx 5$ мкг/м³. В связи с различной технологией проведения экспериментов, методикой отбора и анализа проб на содержание канцерогенных ПАУ, сопоставление и анализ известных в литературе данных вызывает естественные затруднения. Вместе с тем, опубликованные результаты [9, 52, 53, 57] позволяют сформулировать следующие характерные диапазоны удельных выбросов БП: для дизельных двигателей – $EI_{БП} = 30 \dots 110$ мкг/кг; для бензиновых карбюраторных двигателей – $EI_{БП} = 1 \dots 40$ мкг/кг.

Авиационные газотурбинные двигатели также являются источником поступления канцерогенных углеводородов в окружающую среду. Так, например, в почве аэродромов содержание ПАУ может превышать на два порядка средний фоновый уровень для данного региона, причем наибольшие концентрации канцерогенных углеводородов наблюдаются вдоль взлетно-посадочной полосы [71]. Уже первые исследования подтвердили высокий уровень выбросов БП с отработавшими газами авиационных ГТД. В работе [72] приводятся данные по двум типам двигателей первого поколения, анализ которых показывает, что выбросы БП (при осреднении 7 – 8 опытов для каждого режима работы двигателя) находятся в диапазоне $EI_{БП} = 150 \dots 500$ мкг/кг, причем в отдельных опытах получены значения

$EI_{БП} = 1500 \dots 2500$ мкг/кг. Высокий уровень выброса БП очевидно связан с несовершенством рабочего процесса и, как следствие, низкой полнотой сгорания в камерах сгорания исследуемых авиационных двигателей первого поколения. Большой разброс данных, полученных в отдельных опытах, свидетельствует о недостатках методики проведения экспериментов (включая отбор и анализ проб продуктов сгорания) по определению содержания БП в отработавших газах ГТД.

В результате дальнейших исследований ряда авиационных ГТД, проведенных с применением усовершенствованной методики отбора проб и их анализа на БП [24, 26, 54], показано, что удельный выброс данного канцерогенного ПАУ с отработавшими газами двигателей составляет 50...450 мкг на 1 кг сгоревшего топлива [25, 26, 48, 54].

Наличие вблизи мест проживания населения металлургических и коксохимических производств также приводит к увеличению в 7 раз уровня концентрации БП в воздушной среде в сравнении с районами, расположенными вне зоны влияния этих предприятий.

Другим распространенным источником эмиссии канцерогенных ПАУ являются отопительные системы, среди которых мелкие котельные и топки отличаются наибольшими удельными выбросами. Авторами работы [50] подчеркивается, что в жилых районах с отопительными котельными концентрация БП в атмосферном воздухе достигает 3,5...5 ПДК и в 2...3 раза превышает соответствующие средние значения для районов с централизованным теплоснабжением.

Анализ загрязненности воздушного бассейна канцерогенными ПАУ показывает, что уровень концентрации этих веществ напрямую зависит от наличия соответствующих источников выбросов (отопительные системы, производственно-технологические процессы, транспорт и т.д.). Поэтому снижение канцерогенной нагрузки на окружающую среду (при росте объемов производства и количества транспорта) возможно только на основе подавления выбросов канцерогенов непосредственно в каждом источнике. Учитывая, что в подавляющем большинстве случаев образование канцерогенных ПАУ связано с процессами сгорания углеводородных топлив в раз-

нообразных технических устройствах, этому вопросу посвящено наибольшее количество исследований [5, 11, 26, 30, 32, 34, 41, 45, 50, 53, 58]. Следует отметить, что полученные различными авторами экспериментальные результаты по определению концентрации БП и других ПАУ в продуктах сгорания топлив в значительной степени определяются применяемой методикой измерения. Тем не менее, проведенные к настоящему времени исследования позволяют сформулировать основные причины интенсивного образования канцерогенных углеводородов при сжигании топлив, оценить влияние параметров рабочего процесса и вида топлив. Предложен и ряд мероприятий по снижению уровня концентраций ПАУ в продуктах сгорания.

В рамках исследования механизмов образования и выброса БП и других ПАУ значительное количество работ посвящено изучению данной проблемы применительно к крупным тепловым электростанциям (ТЭС) [5, 11, 28, 30, 32, 34, 36, 45, 46, 50, 63]. Отборы проб осуществлялись как из атмосферного воздуха, так и непосредственно из уходящих дымовых газов при использовании различных видов топлива (уголь, мазут, природный газ).

Авторами работы [28] установлено, что концентрация БП в дымовых газах ТЭС составляет $C_{БП} = 0,20 \dots 0,44$ мкг/м³ для угольного топлива; для топлива уголь + мазут $C_{БП} = 0,44 \dots 0,45$ мкг/м³. Исследования станций, работающих на газообразном топливе, показывают, что уровень концентрации канцерогенных ПАУ в этом случае существенно ниже: $C_{БП} = 0,04 \dots 0,05$ мкг/м³. Для оценки удельного выброса БП в работе [28] сравниваются производительность пара на конкретной ТЭС с расчетными годовыми выбросами БП. Из произведенной оценки следует, что ТЭС, использующие в качестве топлива природный газ, имеют удельные выбросы БП (в расчете на единицу произведенного пара) в 5...6 раз меньше, чем для топлива уголь + мазут. К сожалению, в работе [28] не указываются ни типы исследуемых котлоагрегатов, ни режимы их работы при отборе проб. В работе [50] на основании анализа данных по выбросам БП различными типами котельных установок (ДКВР-10-13, ТГМ-94, ТГМП-114, ТГМП-314, ПК-41 и других) сформулированы следующие

типичные уровни содержания БП в дымовых газах в зависимости от вида сжигаемого топлива: природный газ – $0,03 \dots 0,05 \text{ мкг/м}^3$; мазут – $0,10 \dots 0,30 \text{ мкг/м}^3$; уголь – свыше $0,30 \text{ мкг/м}^3$.

Для конкретного вида топлива выброс канцерогенных ПАУ из парогенераторов ТЭС определяется режимом работы и схемой организации процесса горения. К важнейшим режимным параметрам относятся коэффициент избытка воздуха и нагрузка. В связи с тем что воздух, участвующий в сжигании топлива, поступает как через горелки, так и через другие отверстия топки, обычно в качестве параметра используется значение коэффициента избытка воздуха в конце топки (α_T) [5].

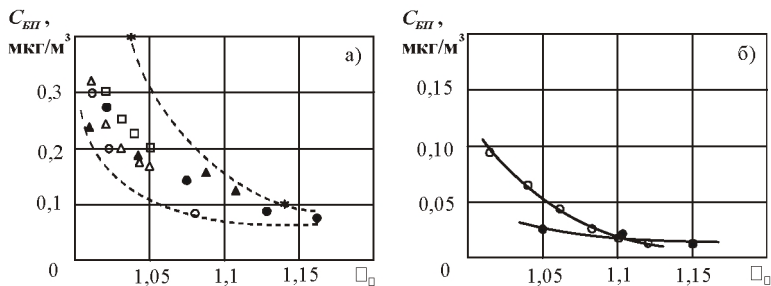


Рис. 2.1. Влияние коэффициента избытка воздуха на концентрацию БП при сжигании мазута (а) и природного газа (б) при постоянной нагрузке:

а)			б)		
Тип котла	Нагрузка	Примечание	Тип котла	Нагрузка	Примечание
* - ПК-41	100%	по работе [5],	□ - ПК-41	100%	по работе [11],
● - ТГМ-84	100%	по работе [5],	▲ - ТГМП-114	100%	по работе [11],
▲ - ТГМП-314	100%	по работе [5],	○ - ТГМ-94	100%	по работе [11];
б): ○ - ТГМ-94	92%	по работе [5],	● - ТГМ-84	70%	по работе [46]

На рис. 2.1 представлены экспериментальные данные, полученные в работах [5, 11, 46] при сжигании мазута и природного газа в котлоагрегатах различного типа (нагрузка котла в опытах поддерживалась постоянной). Для обоих видов топлива при увеличении коэффициента избытка воздуха наблюдается монотонное снижение концентрации БП в уходящих дымовых газах и для $\alpha_T > 1,1$ уровень содержания данного канцерогенного углеводорода сравнительно невысок: $C_{БП} = 0,08 \dots 0,15$ мг/м³ – для мазута; $C_{БП} = 0,03 \dots 0,05$ мг/м³ – для природного газа. Вместе с тем, с «обогащением» смеси при составах, близких к стехиометрическим ($\alpha_T = 1,01 \dots 1,02$), содержание БП в продуктах сгорания резко возрастает. В работе [30] отмечается, что при сжигании природного газа в паровом котле ТГМП-204ХЛ с предельно низким коэффициентом избытка воздуха, равным $1,00 \dots 1,01$, наблюдается всплеск концентрации БП в дымовых газах до уровня $C_{БП} = 3,1$ мг/м³.

Влияние нагрузки парогенератора на выбросы токсичных веществ рассмотрено в работах [5, 46, 50]. На рис. 2.2 приведены результаты испытаний котла ТГМ-94 при сжигании мазута и природного газа на различных уровнях нагрузки. Анализ представленных данных показывает, что при постоянных значениях α_T снижение нагрузки приводит к увели-

чению концентрации канцерогенных углеводородов в дымовых газах. Особенно сильно этот параметр влияет при коэффициенте избытка воздуха $\alpha_T \approx 1$. В работе [46] отмечается, что возрастание выброса БП при уменьшении нагрузки связано с ухудшением процессов смесеобразования топливовоздушной смеси. Для уменьшения $C_{БП}$ при низких нагрузках авторами работы [5] предлагается интенсифицировать процессы смесеобразования, например, за счет увеличения закрутки воздушного потока.

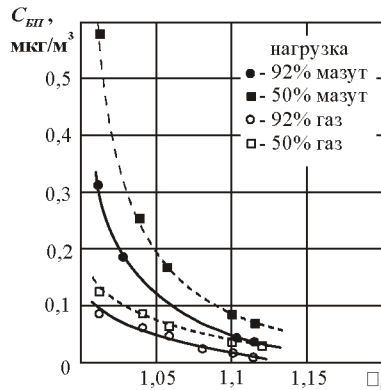


Рис. 2.2. Влияние уровня нагрузки парогенератора ТГМ-94 на выброс БП при сжигании мазута и природного газа (по данным работы [5])

Газомазутные котлы большой производительности часто оснащаются системой рециркуляции дымовых газов в топку. При оптимальном выборе количества рециркулируемых газов и места их подвода в топку удается добиться значительного снижения выхода NO_x (по данным работы [5] на 30...70%). Однако в этой же работе указывается, что в среднем 1% рециркулируемых газов увеличивает концентрацию БП в уходящих дымовых газах на 1...20% в зависимости от типа котла и схемы рециркуляции. Другим способом снижения концентрации NO_x является двухступенчатое сжигание топлива. В этом случае обычно осуществляется перераспределение воздуха, подаваемого к отдельным горелкам, при этом часть воздуха подается через неработающие горелки или специальные устройства в топку. При исследовании одной из схем двухступенчатого сжигания газа и мазута (1 : 1) на котле ТГМ-84/А с подачей 15% встречного потока воздуха (т.е. амбразуры для подвода воздуха устанавливались напротив горелок) удалось достичь одновременного снижения выбросов оксидов азота и БП [5]. Причем, как следует из опытных данных [5], для $\alpha_T = 1,06$ концентрация БП в дымовых газах уменьшилась с $C_{БП} = 0,42$ мкг/м³ (для одноступенчатого режима горения) до $C_{БП} = 0,18$ мкг/м³ (для двухступенчатого режима) при прочих рав-

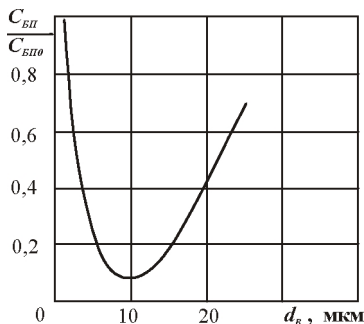


Рис. 2.3. Зависимость относительной концентрации БП от дисперсной фазы воды (d_B) при постоянной влажности ($W_{opt} = 12\%$) ($C_{БП0}$ - концентрация БП при $W = 0\%$)

ных условиях.

Широко исследуемым фактором снижения выбросов вредных веществ (особенно применительно к подавлению NO_x) является ввод воды или пара в зону горения, а также сжигание водотопливной эмульсии [5, 24, 26, 54]. В работах [5, 45] установлено, что вне зависимости от способа ввода в топку пара или воды в количестве до 7% от массы топлива наблюдается снижение концентрации БП в дымовых газах. Для котла ПК-41-1 (топливо – мазут) $C_{БП}$ уменьшалась с 0,2...0,3 $мкг/м^3$ до 0,06...0,12 $мкг/м^3$ при различных способах подачи влаги в зону горения [45]. Сжигание водомазутных эмульсий также является эффективным способом снижения выбросов канцерогенных углеводородов. В результате проведенных опытов на котле ТГМ-84 [30] получены данные по снижению концентрации БП в продуктах сгорания (нагрузка – номинальная, $\alpha_T = 1,08...1,1$) с $C_{БП} = 0,2$ $мкг/м^3$ до $C_{БП} = 0,08$ $мкг/м^3$ при переходе с мазута на водомазутную эмульсию влажностью $W = 7\%$ (под влажностью понимается содержание влаги в процентах от объема водотопливной смеси). Более обстоятельно вопросы сжигания водотопливных эмульсий рассмотрены в работе [32], где отмечается, что кроме влажности, важнейшим параметром является дисперсный состав частиц, который оценивается, например, средним заулеровским диаметром частиц воды в топливе. Проведенные на котле ДКВР-4-13 опыты по сжиганию мазута и водомазутной эмульсии (диапазоны изменения нагрузки – 75...100%; коэффициента избытка воздуха – 1,1...1,5) показали, что при увеличении W от 0% до 15% концентрация БП снижается на 65...80%. При дальнейшем повышении влажности до 20% $C_{БП}$ начинает снова расти. Влияние дисперсности фазы воды (d_B) оценивалось при оптимальной влажности ($W_{opt} = 12\%$). Из данных, представленных на рис. 2.3 [32], видно, что минимальный уровень выхода БП наблю-

дается при $d_B \approx 8 \dots 12$ мкм. Переход на более мелкодисперсную эмульсию ($d_B \approx 3 \dots 5$ мкм) приводит к росту $C_{БП}$.

Одновременно с БП в продуктах сгорания котлоагрегатов присутствуют и другие ПАУ [5, 50, 63], многие из которых обладают высокой канцерогенной активностью (например: дибенз(а,һ)антрацен, бенз(б)флуорантен и другие). Сравнительная оценка образования ПАУ при сжигании различных топлив показывает, что суммарные концентрации канцерогенных ПАУ в значительной степени коррелируют с концентрацией БП [5, 50]. Поэтому внедрение мероприятий, подавляющих выброс БП, приводит к снижению эмиссии всей группы канцерогенных углеводородов.

Таким образом, результаты исследования котельных установок различных типов показывают, что БП и другие канцерогенные ПАУ всегда присутствуют в продуктах сгорания топливосжигающих установок при использовании различных видов топлива. Уровень выброса БП определяется видом сжигаемого топлива, схемой организации рабочего процесса и основными параметрами, главными из которых являются нагрузка, теплонапряженность и коэффициент избытка воздуха. При этом рост эмиссии БП наблюдается при ухудшении качества организации топочного процесса, например, в результате плохого смесеобразования или в условиях горения с недостатком кислорода.

Изложенные выше результаты исследований выброса канцерогенных углеводородов различными топливо-сжигающими устройствами показывают, что при горении углеводородных топлив в продуктах сгорания всегда присутствуют канцерогенные ПАУ, уровень выброса которых определяется назначением и типом устройства, видом применяемого углеводородного топлива, схемой и параметрами организации рабочего процесса. Применительно к типам топливосжигающих устройств можно отметить, что удельный выброс БП (как индикатора присутствия канцерогенных ПАУ в продуктах сгорания) для авиационных ГТД ($EI_{БП} = 50 \dots 450$ мкг/кг) в среднем на порядок выше, чем для двигателей внутреннего сгорания ($EI_{БП} = 1 \dots 110$ мкг/кг), и на два порядка

выше, чем для теплоэнергетических котлов ($EI_{БП} = 0,1 \dots 9$ мкг/кг).

Вопросы к главе

1. Что такое канцерогенез и канцерогены?
2. Как регламентируется выброс канцерогенов в атмосферу?
3. Что представляют собой предельно допустимые концентрации?
4. Какие две основные группы канцерогенных источников вы знаете?
5. Какие источники представляют наибольшую опасность для человека с точки зрения ПАУ: природные или антропогенные?
6. Почему в России оценка выбросов ПАУ проводится по бенз(а)пирену?
7. Какие источники канцерогенной опасности, использующие углеводородные топлива, вы знаете?

ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

Поскольку содержание БП и ПАУ в продуктах сгорания составляет микродозы ($0,01 \dots 10 \text{ мкг/м}^3$), то для определения их концентраций необходимы специальные методы измерения. По способу воздействия на объект исследования (пламя, продукты сгорания) их можно разделить на **контактные** и **бесконтактные**. Первые основаны на зондовом способе отбора пробы, вторые базируются на использовании лазерного облучения изучаемого участка факела пламени с последующим измерением интенсивности флуоресценции продуктов сгорания. Наиболее распространенными являются методики, основанные на зондовом способе отбора проб продуктов сгорания [5, 24, 26, 32, 57].

3.1. Лазерно-оптические методы определения концентраций в продуктах сгорания

На сегодняшний день существует несколько методов **лазерной спектроскопии**: **спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) света**, **когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (КАРС)** и **лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ)**. Данные методы первоначально использовались как диагностические методы физического эксперимента по изучению структуры атомов, а в настоящее время находят все более широкое применение при изучении процессов горения для обнаружения и измерения концентраций компонентов газового потока, а также температур в исследуемой области. Это стало возможным в связи с появлением мощных импульсных лазеров (например, перестраиваемых лазеров на красителях), что позволило повысить информативность лазерных методов, а также их точность. Важными преимуществами лазерных методов перед традиционными контактными методами отбора проб является то, что структура течения газового потока не искажается введенным пробоотборником, измерения проводятся для реальных компонентов смеси, не претерпевших хими-

ческие превращения в процессе экстракции пробы и дальнейшей ее обработки, а также существенное упрощение процедуры анализа. Вместе с тем, недостатками лазерных методов являются: сложность и высокая стоимость используемого оборудования.

Физическая сущность методов лазерной спектроскопии состоит в освещении исследуемой области потока лазером и последующей регистрации переизлученного (рассеянного) молекулами света. При этом зондирующие пучки лазерного света могут иметь различную форму – быть прямолинейными, узкими цилиндрической формы или сфокусированными в некоторую точку, или иметь форму плоского, широкого «ножа». Как известно, в потоке рассеянного света может присутствовать целый спектр световых волн, отличающихся частотой (длиной волны), интенсивностью, степенью поляризации. Применительно к изучению процессов горения характеристики молекулярного рассеяния используются для обнаружения и определения концентраций компонентов в газовом потоке, а также для определения его температуры.

Вернемся к рассмотрению физических основ методов лазерной спектроскопии.

При прохождении пучка света через газ, электрическое поле этого излучения индуцирует в атомах или молекулах быстро флуктуирующий диполь. Флуктуация диполя ведет к испусканию электромагнитных волн в различных направлениях при той же частоте, что и у падающего света, – это рассеянное излучение. Если в этом рассеянии частота переизлученной волны совпадает с частотой падающей волны, то имеет место рэлеевское рассеяние. В 1927 г. Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам в СССР и несколько позднее – в 1928 г. Раман экспериментальным путем обнаружили, что в спектрах рассеянного излучения рядом с интенсивной рэлеевской линией присутствуют линии слабой интенсивности, отсутствующие в падающем излучении. Объяснение этому факту дала квантовая физика, оказалось, что разности частот между слабыми линиями и возбуждающей линией характерны для рассеивающих молекул облучаемого вещества, что отражает их строение, и не зависят от частоты возбуждающей линии. По-

этому для изучения всех спектров можно использовать волны любой длины в качестве волн, возбуждающих переходы. Такое рассеяние стало называться спонтанным комбинационным (в СССР и в настоящее время в России) или рамановским (на Западе) рассеянием. **Спонтанное комбинационное рассеяние (СКР)** можно рассматривать как неупругое рассеяние фотона молекулой исследуемого вещества. Методы спектроскопии с использованием СКР позволяют проводить идентификацию и определять концентрацию вещества в газовой смеси или в потоке, наряду с определением температуры. Интенсивность линий КР пропорциональна числу молекул в начальных состояниях, переходы из которых порождают данную линию или полосу спектра. В методе комбинационного рассеяния возбуждающее излучение не находится в резонансе с квантовым переходом, а рассеянный фотон может иметь как меньшую энергию (стоксов сдвиг), так и большую энергию (антистоксов сдвиг) относительно падающего фотона. Чувствительность метода комбинационного рассеяния возрастает на три порядка в случае, когда частота лазерного возбуждения совпадает или достаточно близка к частоте разрешенного перехода молекул - метод резонансного комбинационного рассеяния.

Метод когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (КАРС) начал применяться примерно с начала 1970-х годов. По сути, он является развитием методов спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) и вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Метод КАРС относится к классу нелинейно-оптических методов спектроскопии. Суть метода состоит в следующем. В выбранную «точку» исследуемого газа направляются два лазерных пучка – один с час-

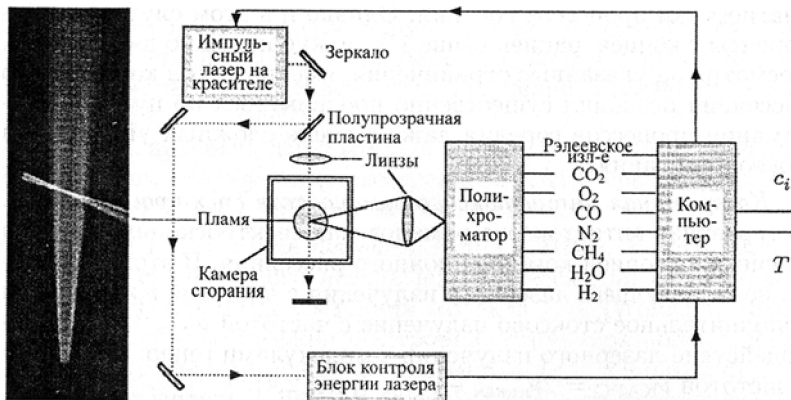


Рис. 3.1. Экспериментальная установка для определения концентраций компонентов и температуры газа по спектрам комбинационного рассеяния

тотой «накачки» ω_1 ($\omega = 2\pi\nu$), которая поддерживается в ходе всего эксперимента постоянной, и второй – с переменной «стоксовой» частотой ω_{2S} , которая в ходе эксперимента пробегает ряд значений, причем частоты подбираются такими, чтобы каждая разница $\omega_1 - \omega_{2S}$ соответствовала определенному, разрешенному стоксову колебательно-вращательному переходу (см. рис. 3.1). Молекула, претерпевшая возбуждение от первого фотона и вынужденно, под воздействием второго фотона, излучившая «стоксов» фотон, испытывает повторное возбуждение от другого фотона «накачки», переходит на еще более высокий энергетический уровень и далее спонтанно возвращается на исходный уровень, совершая, таким образом, «антистоксов» переход и излучая в пространство фотон высокой энергии. Изменением ω_{2S} осуществляется перестройка разности частот $\omega_1 - \omega_{2S}$ в области колебательных частот и, таким образом, записывается спектр, содержащий в себе практически ту же информацию, что и спектр обычного СКР. Поскольку разница частот $\omega_1 - \omega_{2S}$ близка или почти равна частоте реального колебательно-вращательного перехода,

а «антистоксов» фотон излучается в режиме вынужденного рассеяния, интенсивность принимаемого сигнала рассеянного излучения резко возрастает на 3–5 порядков, и распространяется он в виде концентрированного пучка, при том же уровне интенсивности зондирующего лазерного пучка. Эти два свойства составляют главное преимущество метода КАРС перед методом СКР. В результате метод находит применение при изучении процессов горения, в особенности в системах с большим количеством сажи.

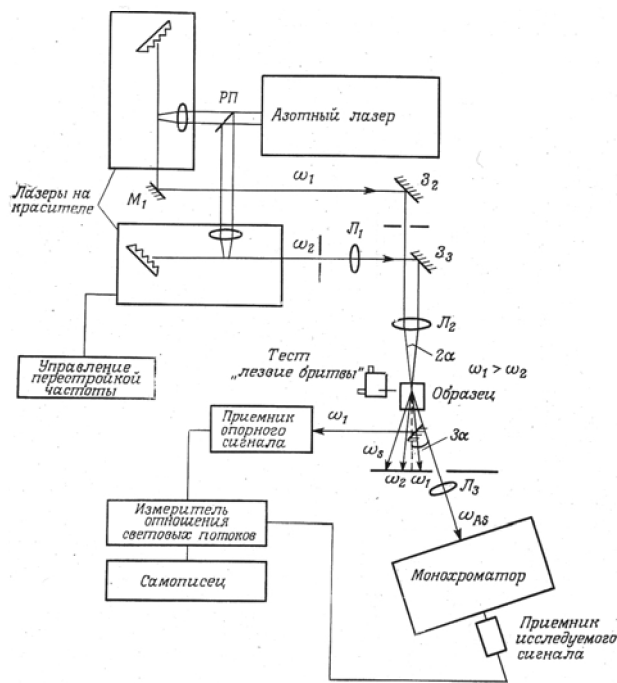


Рис. 3.2. Схема КАРС-установки

На рис. 3.2. представлена схема типичной экспериментальной установки. Излучение азотного лазера делится на две части, каждая из которых участвует в накачке излучения двух лазеров на красителях. В результате создается первый пучок с частотой «накачки» ω_1 и второй пучок с перестраиваемой «стоксовой» частотой ω_{2S} . С некоторым углом схождения оба

пучка фокусируются в заданной точке образца. Рассеянное излучение с частотой ω_3 дешифровывается с помощью монохроматора, интенсивность измеряется с помощью ФЭУ.

В общем случае преимуществами КАРС по отношению к СКР являются: высокие уровни сигналов (в $10^3 \dots 10^5$ раз), малая расходимость (ниже в $10^3 \dots 10^4$), большая эффективность сбора рассеянного излучения, исключаются помехи со стороны люминесценции, высокое спектральное разрешение. К недостаткам можно отнести: отдельные составляющие нелинейной комбинационной восприимчивости ограничивают чувствительность метода при обнаружении малых относительных концентраций (в газах это уровень $\sim 10^{-3}$ %), объект исследования должен быть прозрачен и устойчив к воздействию мощного лазерного излучения, высокая стоимость экспериментальных установок.

В методе **лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ)** излучение перестраиваемого лазера используется для селективного возбуждения электронных состояний молекул. Возвращение молекул в более низкое энергетическое состояние сопровождается излучением света различной частоты $\nu_{\text{лиф}}$ – флюоресценцией.

Рассеяние в режиме флюоресценции отличается от комбинационного рассеяния следующими основными чертами:

а) комбинационное рассеяние – чрезвычайно кратковременный процесс, сдвиг по частоте его спектральных линий не зависит от частоты падающего излучения. Для флюоресценции характерно сравнительно медленное (по экспоненте) затухание интенсивности и постоянство частоты конкретного перехода для исследуемой молекулы;

б) резонансное (или близкое к нему) КР, в отличие от флюоресценции, обычно сильно поляризовано и всегда не чувствительно к тушащим неупругим соударениям. В режиме флюоресценции в процесс рассеяния вовлечены несколько промежуточных состояний;

в) явление флюоресценции частично появляется при организации рассеяния по методам ВКР и КАРС, причем в ряде экспериментов при низком

давлении наблюдается непрерывный переход от резонансного КР к резонансной флюоресценции по мере приближения частоты возбуждающего излучения к резонансу с электронными состояниями. При этом, если опять уменьшать частоту возбуждающего излучения $\nu_{\text{лаз}}$, отходя от области резонанса, реакция процесса рассеяния становится мгновенной в том смысле, что форма линии рассеянного излучения опять совпадает с формой линии лазерного импульса.

На рис. 3.3. приведена схема экспериментальной установки ЛИФ-спектроскопии. Исследуемое пространство зондируется тонким плоским лучом, толщиной порядка 50 мкм, перестраиваемого лазера. Световой поток проходит сквозь боковое окно модельного прямоугольного цилиндра поршневого двигателя, а лазерно-индуцированная флюоресценция регистрируется с помощью телекамеры на приборах с зарядовой связью. Сигнал запоминается в электронном цифровом виде и последовательно обрабатывается на ЭВМ.

Данная установка использовалась для диагностики турбулентных пламен. К преимуществам метода ЛИФ-спектроскопии относятся: высокая чувствительность и селективность, поскольку дифференциальное сечение рассеяния флюоресценции примерно в 10^6 раз больше, чем сечение рэлеевского рассеяния. Благодаря этому можно выполнять измерения концентраций даже промежуточных продуктов химических реакций, концентрации которых очень малы. Одной из основных проблем ЛИФ-спектроскопии является необходимость перестраивания излучения в глубокой области УФ-спектров.

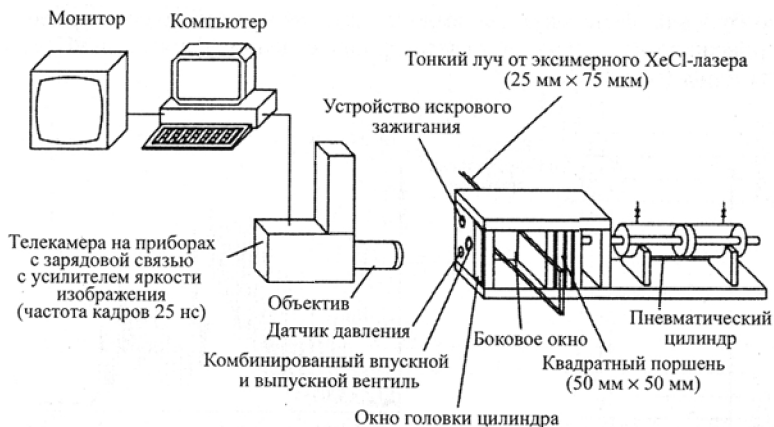


Рис. 3.3. Схема экспериментальной установки для ЛИФ-спектроскопии с двумерным световым потоком

Существуют установки, реализующие как метод СКР (и/или ЛИФ), КАРС и ЛДА. Примером такой установки может быть установка, показанная на рис. 3.4.

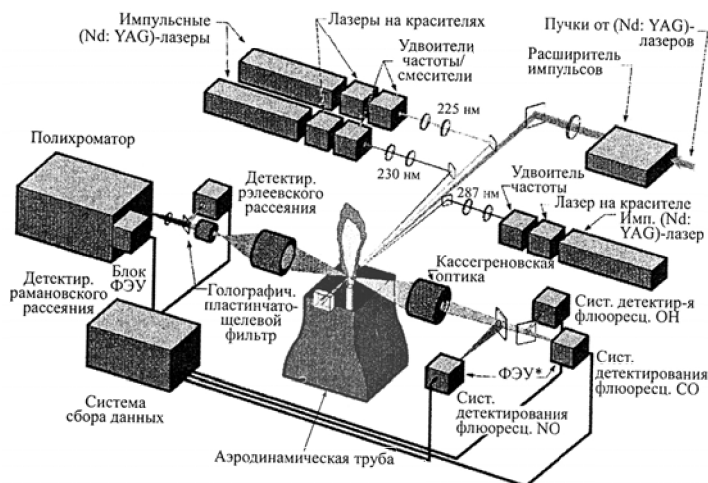


Рис. 3.4. Схема экспериментальной установки для одновременного измерения концентраций основных компонентов в пламени и температуры по спектрам комбинационного рассеяния света на длине волны накачивающего лазера $\lambda = 532 \text{ нм}$ и ЛИФ-спектроскопии СО на $\lambda = 230 \text{ нм}$, NO на $\lambda = 225 \text{ нм}$, ОН на $\lambda = 287 \text{ нм}$

Описанные методы получили широкое распространение только в последние годы. Этим объясняется тот факт, что на сегодняшний день лазерные методы доработаны и эффективно используются только для «традиционных» компонентов продуктов сгорания (СО, СН и т.д.), причем с некоторыми ограничениями (измеряемые концентрации). Для определения канцерогенов данные методы пока опробованы в малой степени, а проблемы с их использованием в силу очень низкого уровня концентраций, например БП, не решены. Впрочем, это не означает, что данные методы не будут доработаны, возможно это произойдет даже в ближайшее время.

3.2. Методические особенности определения концентрации бенз(а)пирена

В общем случае зондовый способ отбора пробы включает следующие этапы: отбор пробы, подготовка ее к анализу и количественное определение содержания ПАУ в пробе.

В высокотемпературных продуктах сгорания ПАУ (в том числе и БП) находятся в парообразном состоянии, в виде мельчайшей смолистой аэрозоли и адсорбированными на частицах сажи. Поэтому при отборе пробы, заключающемся в прокачке продуктов сгорания через линию отбора, необходимо обеспечить полное улавливание ПАУ. В ранних методиках эту задачу старались решить с помощью фильтрующих элементов. Наибольшее распространение получили фильтры из ткани Петрянова [5, 26, 54, 62], стекловолокна [53], пенополиуретанов и адсорбентов ХАД-2. Для предотвращения конденсации ПАУ на элементах линии отбора пробы рекомендовалось поддерживать температуру ее стенок около 150...200°C (423...473 К) [26, 54]. В то же время для эффективной работы фильтров, их температура по оценкам разных авторов, должна была составлять 313...333 К [24], 353...368 К [26, 54], 320...330 К, 318...323 К [53]. При этом считалось, что большая часть БП находится в виде аэрозоли, которая будет задержана фильтром.

Однако результаты работы [23] показали, что при отборе проб продуктов сгорания на фильтры из ткани Петрянова последние задерживают только 20% от всего прокачиваемого через них БП. Температура фильтров составляла 309...311 К, а «проскок» БП через них контролировался с помощью глубоко охлаждаемых (до 77 К) ловушек. Частичное объяснение таких ре-

зультатов содержится в работах, где указывается на возможность разложения ПАУ в результате реакций на горячих поверхностях пробоотборника или отводящей трубы, а также взаимодействия с окислами азота и серы, имеющимися в продуктах сгорания.

Отбор пробы является наиболее ответственным этапом методики определения ПАУ в продуктах сгорания, так как он в значительной мере определяет достоверность получаемых результатов [23]. При некачественном отборе пробы все последующие этапы определения концентрации БП в объекте исследования утрачивают смысл.

Эти этапы (подготовка пробы к анализу и количественное определение) в настоящее время достаточно хорошо отработаны [5, 24, 26, 61].

Подготовка пробы заключается в извлечении ПАУ из фильтров и переводе их в раствор, который в дальнейшем подвергается анализу. Извлечение ПАУ можно осуществлять путем горячей экстракции в аппарате Сокслета в течение 8...24 часов [5, 24] или в результате облучения ультразвуком в специальных установках [32, 43, 61], что позволяет сократить время экстракции до 30...60 мин. В качестве растворителей ПАУ наиболее часто применяют бензол [5, 24, 32, 43, 61], толуол и метил хлорид.

Для количественного определения содержания ПАУ в растворе успешно применяются различные методы, которые можно разделить на две категории: **спектральные** и **хроматографические** [5, 31, 67].

При хроматографических методах анализа ПАУ используются различия веществ по химической структуре и молекулярным массам. Преимуществом этих методов является способность определять по результатам одного анализа 10 и более ПАУ. Развитие этих методов шло по пути перехода от колоночной адсорбционной (КАХ), тонкослойной (ТСХ) и бумажной (БХ) хроматографии к инструментальным методам, таким как газожидкостная (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ) хроматографии. В результате методы КАХ, ТСХ и БХ теперь используются в основном как средство предварительного выделения фракции ПАУ из многокомпонентной смеси. Дальнейшее совершенствование инструментальных методов связано с переводом от высоких температур в аналитической части приборов к почти комнатным, от жестких методов воздействия во время анализа к более мягким, а также с улучшением селективности разделения компонентов сложной смеси и повышением чувствительности. На современном уровне методы ГЖХ и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) не удовле-

творяют требованиям мягкости воздействия на анализируемое вещество, так как температура в аналитической части приборов может достигать 533...633 К для ГЖХ и 723 К для ГХМС. При этом возникает реальная возможность термического разложения, катализа и других превращений компонентов смеси. К недостаткам этих методов можно отнести и ряд технических и методических сложностей, снижающих достоверность и воспроизводимость анализа.

Наиболее мягким по воздействию на вещество является метод ВЭЖХ, где разделение происходит при комнатной температуре, а чувствительность зависит от применяемой системы детектирования. Спектрофотометрическое детектирование для БП обеспечивает чувствительность на уровне 10^{-5} ... 10^{-6} г/мл, а флуоресцентное позволяет достигнуть 10^{-9} г/мл [67]. Однако применяемые флуоресцентные детекторы пока отличаются небольшой селективностью. Совершенствование систем детектирования и другого инструментального обеспечения в будущем позволит проводить высокoeffективный анализ ПАУ в многокомпонентных смесях.

По указанным причинам, в настоящее время наиболее широкое распространение нашли спектральные методы, основанные на специфической способности молекул ПАУ люминесцировать, причем у разных по структуре молекул проявляется различный характер спектров. Наиболее эффективными в этом случае становятся методы, основанные на замораживании пробы до температуры жидкого азота (77 К) или гелия (4 К). При этом относительно широкие полосы спектра, наблюдаемые при комнатной температуре, распадаются на группы очень узких полос. Это явление было открыто Э.В. Шпольским и названо квазилинейчатыми спектрами флуоресценции [73, 74]. Структурный характер таких спектров и их абсолютная индивидуальность обеспечивают надежную идентификацию ПАУ. В экспериментальной практике этот метод был впервые применен П.П. Дикунном [22], а затем широко использовался для количественного определения содержания ПАУ в экстрактах проб, взятых из отработанных газов промышленных и транспортных энергетических установок. Применительно к определению содержания БП, молекулы которого имеют ярко выраженный и интенсивный спектр флуоресценции, этот метод обладает особыми преимуществами - зачастую не требуется предварительной подготовки экстракта пробы, заключающегося во фракционировании по группам ПАУ, например, с помощью ТСХ.

Приведенный обзор показывает, что существующие методы количест-

венного анализа позволяют с достаточно высокой точностью ($\pm 12 \dots 16\%$ при доверительной вероятности 0,95 [5, 66, 67]) определять содержание микродоз БП в экстракте проб.

Поскольку достоверность определения содержания БП в продуктах сгорания определяется в основном совершенством отбора пробы, по инициативе Центрального института авиационного моторостроения в Куйбышевском авиационном институте, Харьковском институте проблем машиностроения АН УССР и Запорожском моторостроительном конструкторском бюро «Прогресс» при участии Института канцерогенеза Всесоюзного онкологического научного центра АМН СССР было решено провести исследования по созданию более совершенной методики отбора проб [24, 26], обеспечивающей большую точность и меньший разброс данных, чем у существовавших тогда методик.

По результатам проведенного исследования были разработаны «Методические рекомендации по отбору и анализу проб продуктов сгорания авиационных ГТД на содержание БП» [42].

3.3. Отбор проб продуктов сгорания и подготовка их к анализу на бенз(а)пирен

Разработанный метод отбора проб основан на улавливании БП путем прокачки проб газа через пробоотборники, фильтры и криогенные ловушки с последующим извлечением БП из всех элементов системы отбора (пробоотборников, фильтров и ловушек) посредством ультразвуковой экстракции в бензоле.

Отбор пробы отработавших газов осуществляется с помощью индивидуальной (т.е. заменяемой для каждого измерения) системы отбора, включающей охлаждаемые водой пробоотборники и фильтрующие патроны, криогенные ловушки с фильтрующими патронами, а также устройства, позволяющие осуществлять прокачку газа, измерение его параметров и обеспечивающие подвод охлаждающей воды и воздуха (или газа) для обдува пробоотборников.

Схема отбора проб для ГТД по данному методу с использованием охлаждаемых водой пробоотборников представлена на рис. 3.5. В системе отбора используются охлаждаемые водой пробоотборники в том случае, если температура отбираемых газов превышает 750 К. Если температура газов менее 750 К – допускается использование неохлаждаемых пробоотборни-

ков.

Пробоотборники располагают в струе отработавших газов, вытекающих из сопла двигателя, на расстоянии от него не более 0,5 диаметра выходного сечения сопла, за исключением случаев, когда отбор проб производится для двигателей с форсажными камерами на форсированных режимах. В этих случаях предпочтительно специальными измерениями необходимо определить расстояние от сопла, на котором реакции догорания углеводородов в струе отработавших газов завершаются и суммарная концентрация несгоревших углеводородов по сечению струи перестает изменяться.

Конструкцию пробоотборника, число точек отбора и их расположение выбирают таким образом, чтобы было обеспечено получение представительной пробы газа. Все сменные элементы системы отбора (пробоотборники, фильтрующие патроны и ловушки) изготавливают из нержавеющей стали и соединяют между собой с помощью ниппельных соединений.

Рекомендованный метод обеспечивает следующие характеристики: воспроизводимость результатов не хуже $\pm 25\%$ при доверительной вероятности 0,95; чувствительность метода не менее 0,1 мкг БП на 1 м³ отработавших газов в случае отбора 20 л газа.

Предполагается, что отборы проб продуктов сгорания и их консервация выполняются на испытательной станции в процессе наземных испытаний двигателя, а подготовка проб к анализу на БП и собственно количественный анализ – в специально оборудованной лаборатории.

Для исключения попадания в пробоотборник отработавшего газа до начала отбора пробоотборник устанавливается в кожух, обеспечивающий возможность защитного вдува воздуха или газа. Отверстия в кожухе для выдува воздуха должны быть выполнены коаксиально приемным отверсти-

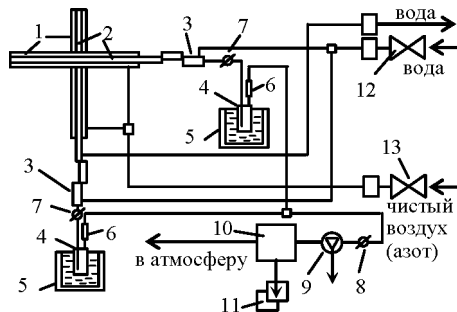


Рис.3.5. Схема отбора проб:

- 1 – защитный кожух; 2 – пробоотборник;
- 3 – охлаждаемый фильтрующий патрон;
- 4 – криогенная ловушка; 5 – сосуд Дьюара;
- 6 – неохлаждаемый фильтрующий патрон;
- 7 – отсечные клапаны; 8 – дросселирующий клапан;
- 9 – вакуумный насос; 10 – камерный газовый счетчик; 11 – измерители температуры и давления; 12 и 13 – запорные клапаны

ям пробоотборника, а их диаметр составлять 1,5...2 диаметра приемных отверстий. Ширина кольцевого зазора между кожухом и пробоотборником должна составлять 1,0...2,0 мм.

Пробоотборники соединяются непосредственно с охлаждаемыми водой фильтрующими патронами. В качестве фильтрующего материала используются стекловолоконные фильтры. За фильтрующими патронами устанавливаются U-образные ловушки, которые помещаются в сосуды Дьюара (выполненные из нержавеющей стали), заполненные жидким азотом. На выходе из ловушек должны устанавливаться неохлаждаемые патроны со стекловолоконными фильтрами.

Управление процессом отбора пробы осуществляется с помощью системы клапанов (рис. 3.5). Клапаны 7 и 8 обеспечивают изоляцию криогенных ловушек до и после отбора пробы. Клапаном 12 производится подача воды на охлаждение пробоотборников 2 и фильтрующих патронов 3. Клапан 13 предназначен для подвода защитного газа (чистого воздуха или азота) в пространство между пробоотборниками 2 и их кожухами до и после отбора пробы. Все клапаны должны быть изготовлены из коррозионно-стойкого материала.

Для обеспечения прокачки пробы отработавших газов через систему отбора используется вакуумный насос 9. Измерение объема пробы газа (V_{II}) производится с помощью камерного счетчика газа 10, в котором должно обеспечиваться измерение давления и температуры газа. При этом должны выполняться следующие требования по точности: относительная погрешность измерения объема газа $\pm 2\%$, давления $\pm 0,2\%$, а абсолютная погрешность измерения температуры газа $\pm 2^\circ\text{C}$.

Перед проведением отбора проб все компоненты элементов системы отбора (пробоотборники, фильтрующие патроны и ловушки) должны быть очищены и промаркированы, а патроны заполнены фильтрующими материалами.

Очистка элементов системы отбора (пробоотборников, патронов и ловушек) от возможного загрязнения БП производится путем их травления в соляной кислоте или тройном растворе (смеси фтористо-водородной, азотной и серной кислот) с последующей тщательной промывкой горячей водой и ополаскиванием дистиллированной водой. Сушка очищенных элементов осуществляется в течение 2 часов при температуре 200°C .

Фильтрующий материал для заполнения фильтров охлаждаемых и неохлаждаемых фильтрующих патронов приготавливается из любой стеклоткани, которая нарезается прямоугольными фрагментами с размером сторон примерно 10 x 10 мм. Эти фрагменты должны быть подвергнуты двукратной ультразвуковой обработке в бензоле (20 + 20 минут со сменой бензола) и высушены.

При заполнении патронов стекловатой выполняются следующие условия. Объем стекловаты примерно втрое превышает объем фильтрующей камеры. Выбранное количество сухой стекловаты взвешивают. Заполнение идентичных фильтрующих патронов производится одинаковыми навесками стекловаты.

Отбор проб на двигателе производится на установившихся режимах работы. Перед запуском двигателя выполняются следующие операции (см. рис. 3.5). Для исключения работы криогенных ловушек 4 в режиме криогенных насосов до отбора пробы клапан 7 должен быть закрыт. Затем открывается клапан 8 и включается вакуумный насос 9. Для подачи защитного газа в кожухи 1 пробоотборников открывается клапан 13, а для подачи воды на охлаждение фильтрующих патронов 3 и пробоотборников 2 (в случае применения охлаждаемых пробоотборников) открывается клапан 12. После проведения данных операций система приведена в состояние готовности для отбора пробы.

После запуска и выхода двигателя на установившийся режим производится отбор пробы посредством следующих операций. Закрывается клапан 13 для прекращения подачи защитного газа в кожухи 1 и одновременно открывается клапан 7 для обеспечения подачи отработавших газов в систему отбора. Клапаном 8 устанавливается расход газа, обеспечивающий требуемую точность измерения объема счетчиком 10.

После прокачки через систему отбора заданного объема пробы отработавших газов выключается вакуумный насос 9 и закрываются клапаны 7 и 8, что обеспечивает прекращение прокачки пробы и изоляцию криогенных ловушек. Затем опять подается защитный газ в кожух 1 путем открытия клапана 13. Производится остановка двигателя, по завершении которой прекращается подача защитного газа и охлаждающей воды (закрываются клапаны 13 и 12). U-образные ловушки 4 извлекаются из сосудов Дьюара 5. Затем открывается клапан 8 и включается вакуумный насос 9 (по мере прогре-

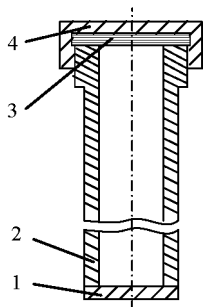


Рис. 3.6. Пенал:
 1 – дно пенала ($\delta \leq 1 \text{ мм}$);
 2 – корпус пенала ($\delta \leq 1 \text{ мм}$);
 3 – прокладка (фторопласт-4);
 4 – крышка

ва ловушек газы, сжиженные в них, испаряются и прокачиваются через газовый счетчик 10). Вакуумный насос выключается после полного прекращения расхода газа через счетчик 10. Система отбора разбирается, наружные поверхности пробоотборников, патронов и ловушек необходимо тщательно (троекратно) очистить ватными тампонами, смоченными в бензоле. Маркированные комплекты пробоотборников, патронов и ловушек упаковываются в полиэтиленовые пакеты. Для отбора следующей пробы система отбора собирается из чистых комплектов пробоотборников,

фильтрующих патронов и ловушек.

Пакеты с элементами системы отбора необходимо хранить в затемненном месте при температуре -10°C (допускается хранение пакетов в таких условиях сроком до 1 месяца).

Для извлечения БП из элементов системы отбора пробоотборники, фильтрующие патроны и ловушки опускают в пеналы (рис. 3.6), заливают бензолом (ЧДА) и герметически закрывают. При этом пробоотборники, патроны и ловушки в пеналах должны быть полностью покрыты бензолом. Пеналы с пробами помещают в ультразвуковую установку (типа УЗУ-0,25) таким образом, чтобы дно каждого пенала опиралось на излучатель. Производят облучение ультразвуком в течение 20 минут. Затем экстракт из пеналов с маркировкой одного и того же режима сливают в одну колбу. Элементы системы отбора переворачивают в пеналах, заливают чистым бензолом и вновь облучают ультразвуком (20 минут). Полученный экстракт сливают в ту же колбу.

Полученный экстракт каждого исследуемого режима концентрируют на ротационном вакуумном испарителе или водяной бане до 15... 20 мл и переливают в пробирку с притертой пробкой. Экстракт готов к анализу.

3.4. Количественное определение бенз(а)пирена спектрально-флуоресцентным методом

До проведения анализа экстракт хранят в темном прохладном месте ($T < 10^\circ\text{C}$) в пробирках с притертыми пробками. Перед выполнением анали-

за
объем
эк-
трак-
та
($V_{эк}$)
заме-
ряют
гра-
дуиро

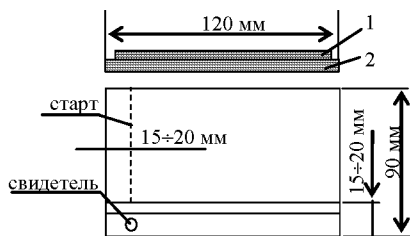


Рис. 3.7. Пластика для хроматографии:
1 – слой окиси алюминия;
2 – стеклянная пластинка

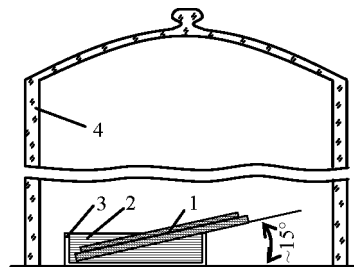


Рис. 3.8. Хроматографирование
экстракта:
1 – пластина для хроматографии; 2 – элюент;
3 – чашка Петри; 4 – стеклянный колпак

ванными мензурками или пипетками 2-го класса точности. Перед выполнением анализа производят хроматографическую очистку экстракта. Для этого на стеклянную пластинку размером 9х12 см наносят слой окиси алюминия (фракции 0,05...0,1 мм) толщиной 2 мм. Вдоль длинной стороны пластинки отделяется полоса покрытия шириной 15...20 мм (рис. 3.7).

На подготовленную таким образом пластинку в поперечном направлении на расстоянии 15...20 мм от края равномерно наносят пипеткой 2-го класса точности 0,5 мл очищаемого экстракта. На уровне этой стартовой линии на выделенной узкой полосе сорбента стеклянным капилляром наносят одну каплю раствора БП в н-октане концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл (свидетель) (см. рис. 3.7). Затем пластинку помещают в наклонном положении в чашку Петри (рис. 3.8), заполненную смесью гексана и бензола в пропорции 2:1. Чашку накрывают стеклянным колпаком. Через 5...7 минут, когда элюент (смесь гексана с бензолом) дойдет до верхнего края пластинки, ее вынимают из чашки и переносят к ультрафиолетовому осветителю, дающему излучение с длиной волны 366 нм (например, лампа ДРШ-500 со светофильтром типа УФ-6). При таком освещении становится видимым положение пятна свидетеля.

Далее очищают окись алюминия по всей ширине полосы, отведенной для очищаемого экстракта, с участка, соответствующего фракции БП (ориентируются на положение пятна, свидетеля). Обычно это верхняя треть пластинки. Снятую окись алюминия ссыпают в воронку с бумажным фильтром. Туда же помещают покровное стекло, которым выполняли снятие слоя окиси алюминия. Далее содержимое воронки смывают 50...60 мл бензола.

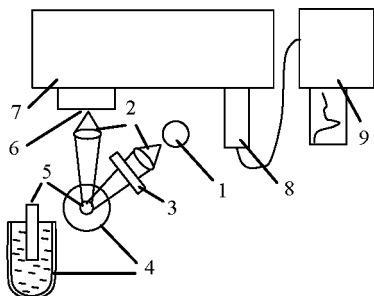


Рис. 3.9. Схема установки для количественного определения БП:
 1 – лампа ДРШ-500; 2 – кварцевые конденсоры; 3 – светофильтр УФ-6; 4 – прозрачный сосуд Дьюара с жидким азотом; 5 – пробирка с пробой; 6 – входная щель спектрометра; 7 – спектрометр ДФС-24; 8 – ФЭУ; 9 – электронно-регистрирующее устройство ЭРУ-24

получают на спектрометрической установке с использованием квазилинейчатых спектров Шпольского (рис. 3.9).

Для анализируемого раствора подбирают однотипные пробирки, а для их закрепления в прозрачном сосуде Дьюара применяют проволочный кронштейн, фиксирующий их в одном и том же положении. Светофильтр и сосуд Дьюара обдувают потоком воздуха, например, с помощью бытового вентилятора.

Определение содержания БП ведут методом добавок. Для выполнения этим методом одного анализа экстракта с помощью пипетки 2-го класса точности готовят три специальных раствора, а затем на спектрометрической установке записывают их спектрограммы. Первый раствор содержит 1 мл анализируемого экстракта и 2 мл н-октана (исходный раствор). Второй – 1 мл экстракта, 1 мл н-октана и 1 мл стандартного раствора БП в н-октане (1-я добавка). Третий – 1 мл экстракта и 2 мл стандартного раствора БП в н-октане (2-я добавка).

Стандартные растворы готовят из химически чистых твердого БП и н-октана. Используют стандартные растворы с концентрацией БП от 10^{-7} г/мл до 10^{-10} г/мл. Концентрацию стандартного раствора при анализе подбирают опытным путем.

Запись спектра начинают с третьего приготовленного раствора (2-я добавка), содержащего наибольшее количество БП. Пробирку с этим раство-

Полученный смыв при необходимости концентрируют до объема 5...6 мл (при работе с низкими концентрациями БП), а его объем ($V_{\text{хром}}$) измеряют мензуркой или пипеткой 2-го класса точности.

В тех случаях, когда продукты сгорания содержат небольшое количество флуоресцирующих веществ – уровень фона на длине волны 400 нм (см. ниже) не превышает 30 мм, хроматографическую очистку экстракта допускается не выполнять.

Количественный анализ выполняют

ром закрепляют в сосуде Дьюара и охлаждают жидким азотом в течение 5...7 минут. Спектрометр устанавливают на максимум аналитической линии БП (403,05 нм). Регулировкой чувствительности добиваются отклонения пера самописца на 0,9...0,95 всей шкалы. Затем устанавливают длину волны начала записи – 400 нм и включают автоматическую развертку длин волн. Запись ведут до длины волны 407 нм. Затем ее повторяют, включив развертку в обратном направлении.

Таким же образом записывают аналитические линии спектра БП второго (1-я добавка) и исходного растворов.

Чувствительность прибора и концентрацию стандартного раствора подбирают таким образом, чтобы высота аналитической линии исходного раствора составляла 10...30 мм. Кроме аналитической линии спектра БП записывают нулевую линию прибора при закрытой шторке фотоэлектронного умножителя и интенсивность рассеянного света на длине волны 400 нм при отсутствии пробирки с анализируемым раствором в сосуде Дьюара.

Полученные записи спектров расшифровывают (рис. 3.10). На спектрограммах замеряют: H_x , H_1 и H_2 – соответственно высота аналитической линии БП исходного раствора и растворов с первой и второй добавками БП; h_x , h_1 , h_2 – соответственно уровень фона на длине волны 400 нм исходного раствора и растворов с 1-й и 2-й добавками БП.

Для дальнейших расчетов используют средние значения этих величин, полученные по двум записям спектров (в прямом и обратном направлениях развертки длины волн). Массу БП в 1 мл анализируемого экстракта находят двумя способами:

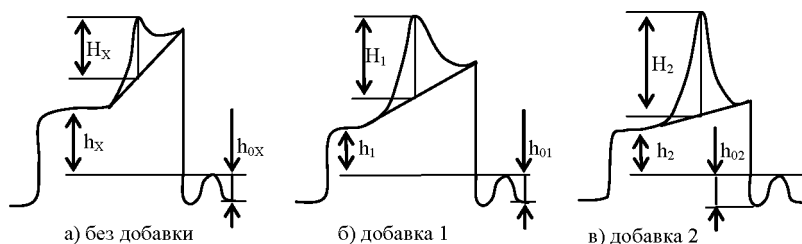


Рис. 3.10. Пример записи аналитической линии бенза(а)пирена: h_{0x} , h_{01} , h_{02} - соответственно уровень фона на длине волны 400 нм в отсутствие пробирки с анализируемым раствором в сосуде Дьюара

$$m_{X1} = \frac{m_1}{\frac{H_1}{h_1} - \frac{H_X}{h_X}} \cdot \frac{H_X}{h_X}, \quad (3.1)$$

$$m_{X2} = \frac{m_2}{\frac{H_2}{h_2} - \frac{H_X}{h_X}} \cdot \frac{H_X}{h_X}, \quad (3.2)$$

где m_1 , и m_2 - соответственно масса БП в первой и второй добавках (в 1 мл стандартного раствора и 2 мл этого раствора).

Относительная разница результатов, полученных по (3.1) и (3.2), не должна превышать 10%. Для дальнейших расчетов берут среднеарифметическую величину $m_X = (m_{X1} + m_{X2})/2$.

Концентрацию БП в исследуемых продуктах сгорания находят как:

$$C_{БП} = (m_X V_{ЭК}) / (V_{ПС} V_{АН}),$$

где $V_{ПС}$ – приведенный к нормальным условиям объем отобранных продуктов сгорания, $V_{АН}$ – без хроматографической очистки экстракта равен 1 мл, при хроматографической очистке экстракта определяется как $V_{АН} = 0,5 / V_{ХРОМ}$.

Удельный выброс БП на единицу сожженного топлива рассчитывают по приближенной формуле, дающей погрешность не более 1...3%:

$$EI_{БП} = 774 L_0 \alpha C_{БП} \quad [\text{г/кг-топлива}],$$

где L_0 – стехиометрический коэффициент (кг-воздуха/кг-топлива); α – коэффициент избытка воздуха; $C_{БП}$ – концентрация БП (г/м³).

3.5. Оценка погрешности измерения концентрации бенз(а)пирена в отработавших газах двигателей

Выше показано, что разработанный метод отбора проб позволяет получать хорошую воспроизводимость результатов измерения при проведении исследований в модельных условиях. Имея в виду очень большую трудоемкость работ по подготовке и проведению испытаний натуральных двигателей для определения характеристик выброса БП, целесообразно провести оценку погрешности измерения концентрации БП при испытаниях двигателей. В качестве объекта испытаний были выбраны газотурбинный двигатель

(ТРДД–1) и двигатель внутреннего сгорания (ВАЗ–2101).

При испытаниях ТРДД-1 для расчета погрешности измерения $C_{БП}$ был использован статистический материал, полученный в двух сериях экспериментов. В обеих сериях опытов двигатель работал на топливе марки РТ на режиме малого газа со следующими параметрами: расход топлива $G_T = 0,062$ кг/с; тяга $P = 1,18$ кН; обороты компрессора высокого давления $n_{КВД} = 52\%$ и низкого давления $n_{КНД} = 29\%$.

В таблице 3.3 приведены результаты, полученные в первой и второй сериях экспериментов. В таблицу не включены данные, которые в результате предварительного анализа были признаны промахами.

Таблица 3.1. Результаты определения $C_{БП}$ в выхлопе ТРДД-1

1 серия					2 серия				
№ п.п.	Дата отбора	T_H	P_H	$C_{БП}$ мкг/м ³	№ п.п.	Дата отбора	T_H	P_H	$C_{БП}$ мкг/м ³
		К	мм.рт.ст.				К	мм.рт.ст.	
1	14.10.87	284	770	4,85	1	15.09.88	290	753	4,29
2	14.10.87	284	770	3,80	2	15.09.88	290	753	3,57
3	14.10.87	284	770	5,17	3	22.09.88	290	753	3,67
4	14.10.87	284	770	3,83	4	22.09.88	290	753	3,92
					5	22.09.88	290	753	5,16

Поскольку обе серии экспериментов проводились с разницей во времени в один год, необходимо проверить принадлежность полученных в них результатов наблюдений к одной генеральной совокупности [21, 59].

Среднее значение концентрации БП в продуктах сгорания по результатам 1-й серии измерений составит $\tilde{C}_{БП} = 4,41$ мкг/м³. Для этого случая оценка среднего квадратичного отклонения результата наблюдения дает величину $S_{C_{БП1}} = 0,732$, а оценка среднего квадратичного отклонения результатов измерения:

$$\tilde{S}_{C_{БП1}} = 0,37 \text{ мкг/м}^3.$$

Соответственно для второй серии измерений:

$$\tilde{C}_{БП2} = 4,12 \text{ мкг/м}^3, S_{C_{БП2}} = 0,643, \tilde{S}_{C_{БП2}} = 0,29 \text{ мкг/м}^3.$$

Из сравнения $S_{C_{БП1}}$ и $S_{C_{БП2}}$ по критерию Фишера [59] следует:

$$F = \frac{S_{C_{БП1}}^2}{S_{C_{БП2}}^2} = 1,3; \quad F_{0,95}(3,4) = 6,6; \quad F < F_{0,95}(3,4).$$

Различие между $S_{C_{БП1}}$ и $S_{C_{БП2}}$ незначительно, поэтому можно применить t -критерий для сравнения $\tilde{C}_{БП1}$ и $\tilde{C}_{БП2}$.

Средневзвешенная оценка дисперсии:

$$S_{C_{БП1}}^2 = \frac{3 \cdot S_{C_{БП1}}^2 + 4 \cdot S_{C_{БП2}}^2}{7} = 0,55 \text{ (мкг/м}^3\text{)}^2,$$

отсюда:

$$S_{C_{БП}} = \sqrt{S_{C_{БП}}^2} = 0,742 \text{ мкг/м}^3.$$

Для числа степенной свободы $f = 7$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ находим t -критерий [68]: $t = 2,37$. Модуль разницы между $\tilde{C}_{БП1}$ и $\tilde{C}_{БП2}$ составляет:

$$\left| \tilde{C}_{БП1} - \tilde{C}_{БП2} \right| = 0,288 \text{ мкг/м}^3.$$

Так как $0,288 < 0,75$, следовательно, различия между $\tilde{C}_{БП1}$ и $\tilde{C}_{БП2}$ незначимы. Таким образом, можно считать результаты, полученные в первой и второй сериях экспериментов, принадлежащими одной генеральной совокупности.

Среднее значение $\tilde{C}_{БП}$ в продуктах сгорания двигателя на режиме малого газа по данным первой и второй серий экспериментов составляет: $\tilde{C}_{БП} = 4,25 \text{ мкг/м}^3$, а оценка среднеквадратичного отклонения результата наблюдения:

$$S_{C_{БП}} = 0,645 \text{ мкг/м}^3.$$

При доверительной вероятности $P = 0,95$ погрешность единичного наблюдения (погрешность метода) составляет:

$$\frac{t \cdot S_{C_{БП}}}{\tilde{C}_{БП}} \cdot 100 = \pm 34,85\%,$$

а погрешность измерения $\tilde{C}_{БП}$ ($n=9$):

$$\pm \frac{t \cdot S_{C_{БП}}}{\tilde{C}_{БП} \sqrt{n}} \cdot 100 = \pm 11,6\%.$$

Разброс результатов измерения $C_{БП}$ от средней арифметической величины $\tilde{C}_{БП}$ не превышает $\pm 25\%$ (см. табл. 3.3).

Исследование автомобильного двигателя внутреннего сгорания (ВАЗ-2101) осуществлялось на режиме холостого хода ($n_{х.х} = 800 \text{ мин}^{-1}$) при использовании бензина АИ-91. Отборы проб отработавших газов на БП проводили из изолированной выпускной системы, пробоотборники устанавливались за вторым (основным) глушителем. Объем пробы варьировали в диапазоне от $11 \cdot 10^{-3}$ до $22 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Результаты измерения $C_{БП}$ приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.2. Результаты определения $C_{БП}$ в ОГ двигателя ВАЗ-2101

№ п.п.	$V_{П}$	$m_{БП}$	$C_{БП}$	$\tilde{C}_{БП}$	Погрешность определения $C_{БП}$ ($P=0,95$)	Погрешность единичного измерения $C_{БП}$ ($P=0,95$)
	л	г·10 ⁹	мкг/м ³	мкг/м ³	%	%
1	11,5	3,77	0,327	0,355	±13,2	±37,3
2	14,1	6,20	0,439			
3	18,0	5,56	0,309			
4	21,8	6,94	0,318			
5	18,0	5,61	0,312			
6	12,2	5,29	0,434			
7	15,5	4,97	0,321			
8	14,3	5,47	0,382			

Статистический анализ точности определения $C_{БП}$ в этом случае показывает, что с доверительной вероятностью 0,95 погрешность определения среднего значения (для 8 опытов) составляет $\pm 13,2\%$, а погрешность единичного измерения $\pm 37,3\%$. Разброс результатов измерения $C_{БП}$ от среднего значения не превышает $\pm 25\%$.

Таким образом, использование разработанного метода отбора проб на БП позволяет с высокой достоверностью определять содержание БП в продуктах сгорания как при испытаниях натуральных двигателей, так и при проведении модельных исследований.

Вопросы к главе:

1. На каких принципах основаны контактные и бесконтактные методы измерения концентраций БП?

2. Из каких этапов состоит контактный метод определения концентраций БП?
3. Какой этап зондового отбора проб на БП наиболее ответственен за качество экспериментальных данных?
4. Каким образом предотвращается «проскок» БП через фильтры в наиболее совершенных методиках?
5. Как выполняется анализ отобранной пробы на БП?
6. Как выполняется отбор проб на БП для ГТД?
7. Какова точность наиболее совершенной методики отбора проб на БП?

ГЛАВА 4. МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ВЫГОРАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

4.1. Физико - химические основы механизмов синтеза бенз(а)пирена

Теоретические исследования закономерностей образования БП при горении углеводородных топлив в основном проводились по двум направлениям. С одной стороны, на основе отдельных экспериментальных результатов и общих представлений о механизмах протекания химических реакций были предложены гипотетические схемы образования БП [5, 6, 34, 35]. С другой стороны, с помощью термодинамического расчета анализировались равновесные значения концентраций отдельных компонентов продуктов сгорания, участие которых в синтезе БП считалось наиболее вероятным [5]. При этом наиболее детально рассматривались процессы горения алифатических углеводородов, а для топлив, содержащих ароматические углеводороды, механизмы образования БП рассматривались только в самом схематичном виде.

В работе [35] Н.В. Лавровым с соавторами было высказано предположение, что образование БП (и других ПАУ) является промежуточным этапом в процессе образования сажи. Аналогичные схемы процессов, включающие образование ПАУ с последующей их коагуляцией в сажевые частицы, предложены и в работе [76]. Основываясь на механизмах образования сажи из ароматических и алифатических углеводородов, изложенных в [37], можно представить следующую упрощенную схему синтеза БП (рис. 4.1). Алифатические углеводороды при горении распадаются в процессе пиролиза на фрагменты, имеющие характер радикалов, и устойчивые углеводороды. В дальнейшем, если соблюдаются определенные условия по составу смеси, времени пребывания, температуре и другим параметрам рабочего процесса горения, из продуктов пиролиза в результате реакций циклизации и полимеризации синтезируется БП.

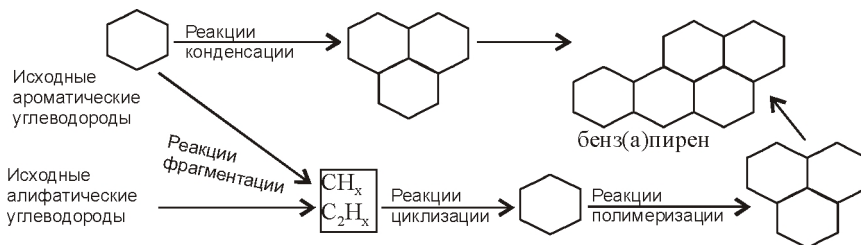


Рис. 4.1. Упрощенная схема образования бенз(а)пирена

При горении ароматических углеводородов (или топлив, содержащих в своем составе ароматические углеводороды) образование БП может идти двумя путями: как посредством прямой конденсации бензольных колец, так и в результате распада ароматических структур на углеводородные фрагменты, которые затем полимеризуются с образованием ПАУ (в том числе и БП). Рассмотрим более подробно предложенные различными авторами механизмы синтеза БП из алифатических углеводородов.

В одной из первых работ по данной проблеме Г.М. Беджер выделяет следующие предпосылки для образования БП [6]. При температурах порядка 1000 К обычные углерод – углеродные (С – С) и углерод – водородные (С – Н) связи могут разрываться с образованием свободных радикалов, в то время как ароматическое кольцо остается относительно устойчивым. В результате насыщенные углеводороды с длинной цепью и их радикалы распадаются на фрагменты, способные к последующему синтезу. На основе этих выводов в работе [6] предложена схема синтеза БП, в которой на первом этапе непредельные алифатические углеводороды с наличием двойных или тройных связей (например C_2H_2 – ацетилен, C_4H_6 – дивинил), являющихся либо непосредственно топливом, либо продуктами пиролиза исходного топлива, претерпевают процесс удлинения цепи, приводящей к образованию промежуточного соединения с углеродным скелетом $C_6 - C_4$ (рис. 4.2). Два таких фрагмента могут образовывать в результате циклизации и дегидрирования (при повышенных температурах) молекулу БП.

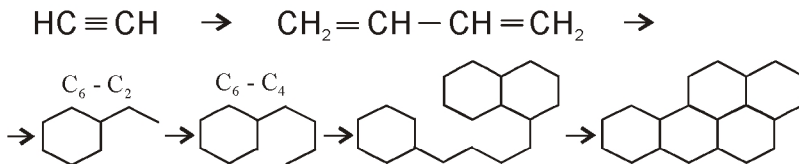
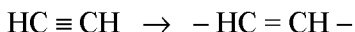
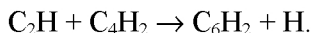
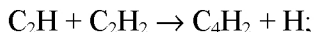
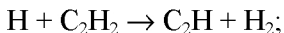


Рис. 4.2. Схема образования БП по Г.М. Беджеру [6]

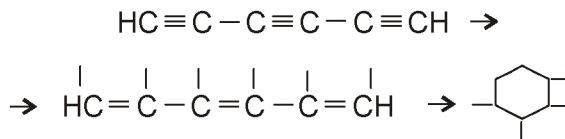
В работе [35] описана схема образования БП, предложенная С.К. Рейем и Р. Лонгом. Она основана на превращении ацетилена в бирадикал ацетилена:



с последующим удлинением цепи, реакциями циклизации и полимеризации. Приведенная схема не дает последовательной физико-химической картины сложного механизма синтеза БП, поэтому авторы работы [35], рассматривая БП (и другие ПАУ) как один из начальных этапов процесса сажеобразования, предлагают следующую кинетическую схему синтеза данного канцерогенного ПАУ. Вначале из ацетилена по радикально-цепному механизму образуется молекула триацетилена (C_6H_2):



Одновременно, в процессе реагирования, C_2H_2 превращается в бирадикал ацетилена ($-\text{HC} = \text{CN}-$) и сложный радикал с тремя свободными валентностями ($-\text{HC} = \text{C} \cdot$), что объясняет его высокую реакционную способность. Далее, триацетилен, легко вступающий в реакцию полимеризации, может образовать полирадикал, представляющий собой зародыш сажи:



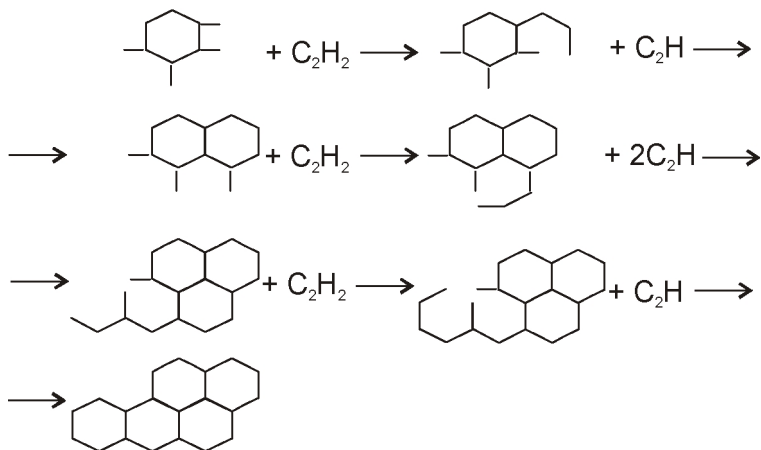
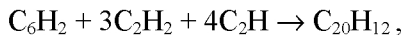


Рис. 4.3. Схема образования БП из зародыша сажи по Н.В.Лаврову [35]

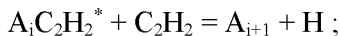
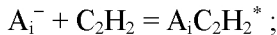
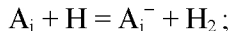
Рост зародыша сажи происходит за счет присоединения углеводородных частиц C_2H_2 и C_2H . Развивая представления Г.М. Беджера, Н.В. Лавров с соавторами [35] предлагают одну из возможных схем синтеза БП (рис. 4.3), суммарное уравнение которой записывается в виде:



тогда балансовое уравнение процесса образования БП из ацетилена можно представить следующим образом [35]:



В работе [12] образование ПАУ (в том числе и БП) описано цепочкой реакций полимеризационного типа:



где A_i – ароматическая молекула, содержащая i ароматических колец;
 A_i^- – ароматический радикал, образующийся при отрыве атома Н от A_i ;
 $A_iC_2H_2^*$ – радикал, образующийся в результате присоединения C_2H_2 к A_i^- .

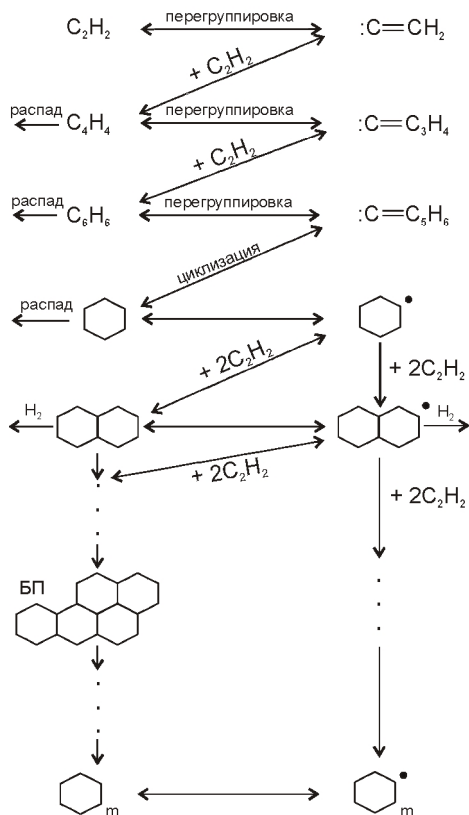


Рис. 4.4. Схема образования БП по работе [50]

На основе карбеного механизма пиролиза ацетилена, предложена схема образования ПАУ (рис. 4.4), в которой важную роль играют радикалы углеводородов с двумя свободными связями атомов углерода ($\text{:C}=\text{CH}_2$; $\text{:C}=\text{C}_3\text{H}_4$; $\text{:C}=\text{C}_5\text{H}_6$), обладающие высокой реакционной способностью. Анализ указанной схемы синтеза ПАУ, с учетом принятых допущений, позволил сформулировать модельное дифференциальное уравнение для концентрации БП, где первое слагаемое правой части описывает образование БП из C_2H_2 , второе слагаемое – переход БП в более тяжелые ПАУ, константы k_1 и k_2 – определяются из эксперимента, а показатели степени имеют порядок: $m \sim 5$, $n \sim 2$ и уточняются опытными данными:

$$\frac{d[\text{C}_{20}\text{H}_{12}]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_2]^m - k_2 [\text{C}_2\text{H}_2]^n [\text{C}_{20}\text{H}_{12}]$$

В работе [5] сделана попытка рассмотрения условий образования БП на базе термодинамических расчетов равновесных составов. Во внимание приняты компоненты реакций, участвующие как в механизме Н.В. Лаврова [35], так и Г.М. Беджера [6]. В результате расчетов показано, что с увеличением коэффициента избытка воздуха α ($\alpha = G_B/G_T L_0$, где G_B и G_T – расходы воздуха и топлива, L_0 – стехиометрический коэффициент) концентрации CH , CH_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 уменьшаются. Влияние температуры на концентрации C_2H_2 и C_2H_4 качественно согласуются с ее влиянием на БП. Участие радикалов CH ,

CH_2 , CH_3 , C_2H термодинамически вероятно при повышенных температурах и $\alpha = 0,7 \dots 0,9$. Поэтому авторами [5] делается вывод о преобладающей роли ацетилена и этилена в образовании $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ в низкотемпературной области горения в соответствии со следующей реакцией образования дивинила:



которая может протекать при относительно низких температурах (до 1650 К). Для высокотемпературной зоны становится вероятным участие CH , CH_2 , CH_3 , C_2H в начальных стадиях образования БП по механизмам Г.М. Беджера или Н.В. Лаврова.

Исходя из анализа отдельных экспериментальных данных и результатов термодинамических расчетов, в работе [5] предложена следующая схема синтеза БП:

– образование дивинила (на примере сжигания метана):



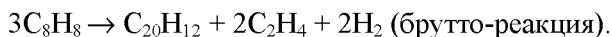
– образование дивинила (при сжигании мазута):



– образование стирола:



– образование бенз(а)пирена:



Авторы работы [5] отмечают, что протекание реакций по данной схеме вероятно лишь в низкотемпературной зоне горения.

Не отрицая важности полученных в работе [5] результатов, заметим, что анализ равновесных составов справедлив для условий сжигания топлив в области составов смеси, близких к стехиометрическим (т.е. $\alpha \sim 1$), с достаточно большими временами пребывания. В реальных условиях горения концентрация углеводородных и других соединений существенно отличается от равновесной, поэтому выводы, сделанные на основе термоди-

намических расчетов, становятся недостаточно корректными.

Таким образом, анализ предлагаемых различными авторами схем и механизмов синтеза БП (и других ПАУ) при горении углеводородных топлив показывает, что образование БП определяется концентрацией продуктов пиролиза исходного топлива, среди которых важную роль играет ацетилен (C_2H_2). Вместе с тем, предложенные модели описывают механизмы синтеза БП на качественном уровне, так как не включают в себя константы химических реакций. По-видимому, наиболее реальным шагом в решении проблемы моделирования процессов образования ПАУ является описание кинетики синтеза данных соединений на основе совместного использования детальных кинетических схем горения углеводородов и глобальных реакций, описывающих синтез конкретных ПАУ. Для разработки адекватной структуры подобных кинетических схем и определения соответствующих констант химических реакций требуется проведение детальных экспериментальных исследований в модельных условиях. Результаты работ, проведенных в этом направлении авторами настоящей книги (применительно к образованию и выгоранию БП), изложены в ниже.

4.2. Образование бенз(а)пирена при горении углеводородных топлив в модельных условиях

Для разработки методов борьбы с выбросами канцерогенных ПАУ необходимо знать механизмы образования этих веществ при горении и факторы, влияющие на них.

Долгое время работы, посвященные исследованию особенностей образования бенз(а)пирена при горении углеводородных топлив, выполнялись в основном на реальных объектах или их элементах [5, 26, 30, 36, 41, 46]. Однако, рабочий процесс в них отличается существенной сложностью и одновременным влиянием множества факторов. Таким образом, не удавалось детально изучить ни механизмов образования БП, ни роли отдельных факторов в этом процессе. Предложенные различными авторами гипотетические схемы синтеза этого вещества (см. главу 2) не позволяли проводить теоретические расчеты из-за отсутствия констант химических реакций. Стало очевидным, что для

дальнейших теоретических разработок необходимо выполнить детальное экспериментальное исследование по процессам образования БП на модельных пламенах.

4.2.1. Образование бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле

Первоначально для изучения механизмов образования БП в условиях модельного эксперимента в качестве объекта исследования был выбран прямотруйный турбулентный диффузионный факел, что было связано со следующими обстоятельствами:

- в распоряжении исследователей имелись полученные различными авторами базовые экспериментальные данные по распределению температур и концентраций основных реагирующих веществ в объеме факела [10, 33], что позволяло отработать методику проведения опытов и сопоставить первоначально полученные данные с уже имеющимися;

- была создана и апробирована модель численного расчета турбулентного диффузионного факела [60], позволяющая получать распределения турбулентных характеристик в факеле и анализировать их влияние на процессы горения.

В качестве модели был выбран турбулентный диффузионный факел, образованный вытекающим вертикально вверх газом из сопел диаметром $d_0 = 4$ мм и $d_0 = 6$ мм (рис. 4.5). Режимы факела характеризовались: начальным значением коэффициента избытка воздуха (α_0), скоростью истечения газа из сопла (u_0), числом Рейнольдса ($Re = u_0 d_0 / \nu$) и числом Фруда ($Fr = u_0^2 / g d_0$). Опыты проводились при двух режимах истечения газа (табл. 4.1). В качестве газообразного топлива использовался пропан – C_3H_8 .

При указанных начальных условиях диффузионного факела обеспечивалась устойчивая стабилизация пламени на кромке

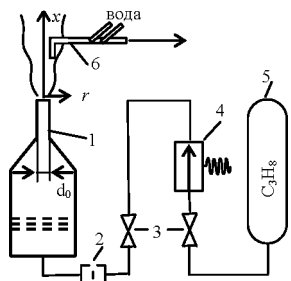


Рис. 4.5 Модельная установка для изучения турбулентного диффузионного горения:
1 – сопло; 2 – мерная шайба; 3 – вентиль;
4 – редуктор; 5 – баллон с пропаном;
6 – пробоотборник

сопла и турбулентный характер сжигания газа на основном участке факела (рис.4.6).

Таблица 4.1. Режимы турбулентного диффузионного факела пропана

Режим	d_0	α_0	u_0	Re	Fr
А	4 мм	0	11,0 м/с	10^4	$3,1 \cdot 10^3$
Б	6 мм	0	9,7 м/с	$1,3 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$

Исследуемый диффузионный факел пропана имел на начальном участке турбулентное ядро потока газа и ламинарно-турбулентный переход в области фронта пламени, а при $x \geq 20d_0$ (для режима А) или при $x \geq 5d_0$ (для режима Б) – полностью развитое турбулентное горение.

Пробы для определения состава продуктов сгорания (в том числе и БП) отбирали охлаждаемыми водой точечными пробоотборниками с внутренним диаметром 1,2 мм и наружным диаметром рубашки охлаждения 4 мм. Химический анализ основных продуктов сгорания осуществлялся методами газовой хроматографии. При зондовом способе отбора одним из важнейших условий является «замораживание» пробы, то есть снижение температуры реагирующей смеси до уровня, когда скорости химических реакций становятся минимальными и система приходит в квазиравновесное состояние. В работе [10] для диффузионного факела показано, что использование охлаждаемых



Участки пламени:
1 – ламинарный;
2 – переходный;
3 – турбулентный.

Рис. 4.6
Структура факела
(режим А: $d_0=4$ мм,
 $u_0=11$ м/с, $Re=10^4$)

пробоотборников с внутренним диаметром 0,9... 1,6 мм приводит к эффективному «замораживанию» пробы, независимо от скорости отбора.

Для измерения концентраций основных реагирующих веществ (CH_4 , C_2H_2 , $C_2H_4+C_2H_6$, C_3H_8 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , O_2 , N_2) пробы отбирались в пипетки Зегера с последующим анализом методами газовой хроматографии. На входе в хроматографы водяные пары (H_2O) поглощались, и анализ производился в так называемой «сухой» пробе.

В результате обработки хроматограмм определялись объемные концентрации веществ (V_i' , %) в «сухой» пробе. Из условия баланса элементов и допущения о том, что отношение чисел атомов С и Н в каждой точке факела равно их отношению в исходном топливе, определялась концентрация водяных паров [10].

В соответствии с работой [33], если для некоторой точки факела мысленно провести все химические реакции в обратном направлении так, чтобы все атомы, содержащиеся в топливе собрались в исходную молекулу (в нашем случае – C_3H_8), то зная объемные концентрации веществ (V_i' , %), можно рассчитать восстановленную концентрацию топлива в «сухой» пробе (C_T' , кг/м³) используя соотношение:

$$C_T' = \frac{P_0}{R_0 T_0} \cdot \frac{1}{A_T^C} \cdot \sum_i \left(\frac{m_i A_i^C V_i'}{100} \right),$$

где $R_0 = 8,314$ Дж/моль·К; P_0 и T_0 – давление и температура (расчеты производились для атмосферных условий $P_0 = 101325$ Па, $T_0 = 273$ К); m_i – молекулярная масса i -го вещества, кг/моль; A_i^C – доля углерода в i -й молекуле; A_T^C – доля углерода в топливе.

Считая, что атомы водорода, участвующие в образовании водородосодержащих молекул (H_2 , H_2O , углеводороды), поступают только из исходного топлива, определяем объемную концентрацию H_2O :

$$V_{H_2O}' = \frac{\left[C_T' (1 - A_T^C) - \frac{P_0}{R_0 T_0} \sum_i \left(\frac{m_i A_i^H V_i'}{100} \right) \right]}{(m_{H_2O} A_{H_2O}^H P_0 / R_0 T_0)} \cdot 100,$$

где A_i^H – доля водорода в i -й молекуле; $A_{H_2O}^H$ – доля водорода в H_2O ; m_{H_2O} – молекулярная масса H_2O , кг/моль.

С учетом V_{H_2O}' все объемные концентрации веществ, измеренные в «сухой» пробе, приводятся к 100%:

$$V_i = \frac{V_i'}{(100 + V_{H_2O}')} \cdot 100.$$

Аналогично рассчитывается и восстановленная концентрация топлива:

$$C_T = \frac{C_T'}{(100 + V'_{H_2O})} \cdot 100.$$

Кроме того, определялись значения местного коэффициента избытка воздуха:

$$\alpha = \left(\frac{P_0 m_B}{R_0 T_0} \cdot \frac{V_{N_2}}{A_B^{N_2}} \right) / C_T L_0 = C_B / C_T L_0,$$

где L_0 – стехиометрический коэффициент; m_B – молекулярная масса воздуха; $A_B^{N_2}$ – доля азота в воздухе; C_B – восстановленная концентрация воздуха.

Восстановленная относительная массовая концентрация топлива:

$$z = 1 / (1 + \alpha L_0) = C_T / (C_T + C_B).$$

Объемные концентрации реагирующих веществ (V_i) можно перевести в относительные массовые концентрации (y_i , массовые доли) используя известное соотношение:

$$y_i = \frac{m_i V_i}{\sum_i m_i V_i}.$$

Так как отбор проб для последующего анализа методами газовой хроматографии из какой-либо точки турбулентного диффузионного факела происходит в течение сравнительно длительного времени, полученные экспериментальные данные являются осредненными по времени. Поэтому в дальнейшем для описания осредненных значений концентраций применяется знак осреднения $\langle \rangle$ (например, $\langle V_i \rangle$, $\langle z \rangle$).

В результате проведенного экспериментального исследования были получены данные по изменению концентраций отдельных компонентов реагирующей смеси (в том числе и БП) как по оси факела (для режимов А и Б), так и по его радиусу (для режима А) в сечениях $x/d_0 = 50; 75; 100$. Как и в работе [10], в различных зонах факела отмечается наличие стабильных соединений углерода (CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6$, C_3H_8 , CO , CO_2). При этом наблюдается два различных процесса (рис. 4.7): с одной стороны, происходит пиролиз исходного топлива, что приводит к росту концентрации вдоль оси факела более легких углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6$), с другой стороны – окисление продуктов пиролиза.

Сравнение результатов измерения вдоль оси факела отдельных компонентов реагирующей смеси $\langle V_i \rangle$ (рис. 4.7), температуры $\langle T \rangle$ и восстановленной относительной концентрации топлива $\langle z \rangle$ (рис. 4.8) для режимов А и Б показывает, что в последнем случае (режим Б: $Re = 1,3 \cdot 10^4$) все процессы – пиролиз, окисление, смешение – происходят более интенсивно.

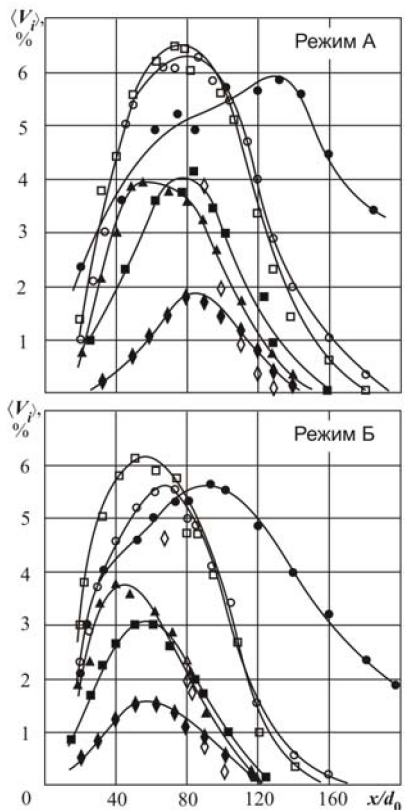


Рис.4.7 Объемная концентрация реагирующих веществ на оси факела:
 \square - H_2 , \circ - CO , \bullet - CO_2 , \blacksquare - CH_4 , \blacklozenge - C_2H_2 ,
 \blacktriangle - $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6)$, \diamond - C_3H_8

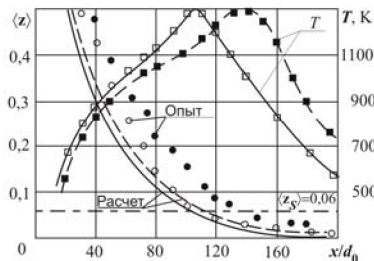


Рис. 4.8. Изменение вдоль оси факела восстановленной относительной концентрации топлива $\langle z \rangle$: - - - , ● - режим А ($Re = 10^4$), —, ○ - режим Б ($Re = 1,3 \cdot 10^4$); и температуры T : ■ - режим А, □ - режим Б

Длина факела x_S (x_S – соответствует координате по оси факела, где достигается стехиометрическая концентрация топлива $\langle z_S \rangle$, для пропана $\langle z_S \rangle = 0,06$) уменьшается с $x_S = 130d_0$ до $x_S = 100d_0$.

Полученные опытные данные были сопоставлены с расчетными значениями изменения восстановленной относительной концентрации топлива вдоль оси факела, рассчитанными путем численного решения системы уравнений [33, 60], описывающей

турбулентный диффузионный факел для чисел Re , находящихся в области автомодельности. При этом основным влияющим фактором становится число Fr . Однако, как показали расчетные оценки (см. рис. 4.8) в диапазоне $Fr = (1,6 \dots 3,1) \cdot 10^3$, охватывающем режимы А ($Fr = 3,1 \cdot 10^3$) и Б ($Fr = 1,6 \cdot 10^3$), этот параметр практически не влияет на изменение $\langle z \rangle$, а ее теоретические и экспериментальные значения удовлетворительно совпадают только для режима Б. Таким образом, в результате исследований диффузионных факелов двух режимов (А и Б) установлено, что по характеру выгорания топлива они отличаются следующим:

- наличием для режима А ($Re = 10^4$) увеличенного ламинарного участка горения в корневой области факела ($x \leq 20d_0$);

- менее интенсивными процессами смешения для режима А по сравнению с режимом Б на основном турбулентном участке факела.

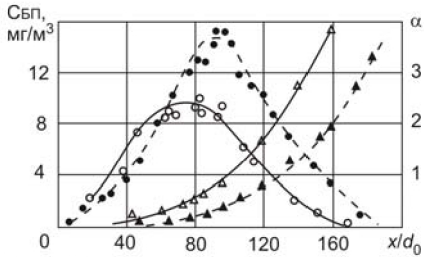


Рис. 3.9 Изменение концентрации БП и α вдоль оси факела

--- режим А: • - СБП, ▲ - α
 — режим А: ○ - СБП, △ - α

для исследуемого диффузионного факела пропана достигает $\langle C_{БП} \rangle = 9 \dots 15 \text{ мг/м}^3$ и может отличаться для различных режимов истечения газа почти вдвое. Проанализируем полученные данные с учетом распределения концентраций основных реагирующих веществ, восстановленной относительной концентрации топлива и результатов расчета турбулентных характеристик факела.

Средняя концентрация какого-либо реагирующего вещества при турбулентном диффузионном горении определяется двумя факторами: пульсацией концентрации и химической кинетикой. Авторами работ [10, 33] показано, что влияние первого фактора зависит лишь от $\langle z \rangle_t = \langle z \rangle / \gamma$

Результаты измерения концентраций БП ($\langle C_{БП} \rangle$, мг/м^3) вдоль оси факела (рис. 4.9) и по радиусу (рис. 4.10) показывают, что образование этого канцерогенного ПАУ происходит в богатой области факела с внутренней стороны осредненной поверхности фронта пламени. Уровень максимальных концентраций

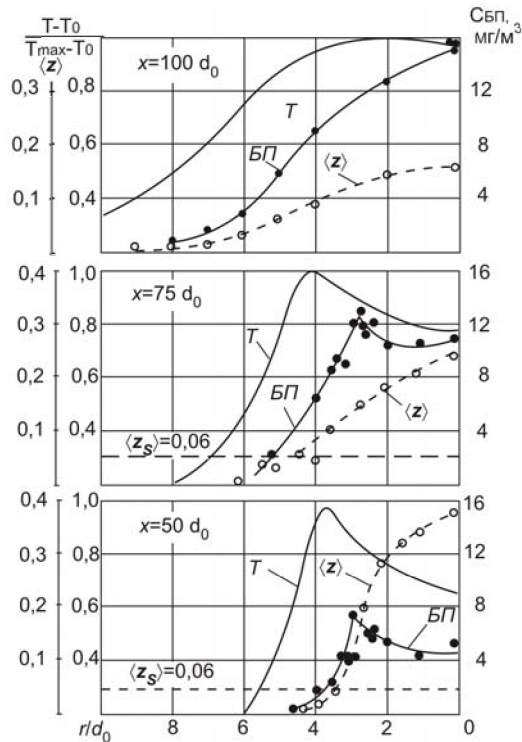


Рис. 4.10. Изменение концентрации БП, z и температуры по радиусу факела (режим А)

(где γ – коэффициент перемежаемости, индекс t соответствует осреднению по турбулентной жидкости). Химическая кинетика описывается параметрами, характеризующими скорость отдельных реакций, и скалярной диссипацией $N = D(\partial z / \partial x_k)^2$ (где D – коэффициент молекулярной диффузии, x_k – координата). Таким образом, для данных условий сжигания газообразного топлива можно выявить превалирующую роль диффузии или химической кинетики в тех или иных процессах горения. Для этого необходимо представить полученные экспериментальные данные в зависимости от местного значения восстановленной относительной концентрации топлива, осредненной по турбулентной жидкости $\langle z \rangle_t$, что позволяет исключить влияние пульсаций концентрации. Тогда концентрация i -ого вещества, измеренная в результате отбора пробы и также осредненная по турбулентной жидкости ($\langle y_i \rangle_t$), будет определяться скалярной диссипацией ($\langle N \rangle_t$) и скоростями химических реакций.

Рассмотрим изменение концентраций углеводородных соединений в целом и БП – по объему факела. Сумму различных углеводородов выразим через эквивалентную концентрацию пропана:

$$\langle y_f \rangle_t = \sum_i (A_i^C \langle y_i \rangle) / (A_f^C \gamma),$$

где в суммирование по i входят только молекулы углеводородов, а A_i^C , A_f^C – доля углерода в i -ой молекуле и в пропане.

Представленные на рис. 4.11 данные показывают, что все значения $\langle y_f \rangle_t$ обобщаются одной кривой. При этом среди приведенных результатов есть точки с близкими величинами $\langle z \rangle_t$ и различными $\langle N \rangle_t$ (эти данные получены при измерении по радиусу факела в различных сечениях), т.е. скалярная диссипация не влияет на $\langle y_f \rangle_t$, а окисление углеводородов лимитируется смешением. Аналогичные результаты ранее были получены в работах [10, 33] (см. рис. 4.11, а).

Для БП подобного обобщения получить не удастся (рис. 4.11, б). Здесь $\langle y_{БП} \rangle = \langle C_{БП} \rangle / (\langle C_T \rangle + \langle C_B \rangle)$, а $\langle y_{БП} \rangle_t = \langle y_{БП} \rangle / \gamma$, т.е. также проведено осреднение по турбулентной жидкости (соответственно, концентрации $\langle C_{БП} \rangle$, $\langle C_T \rangle$, $\langle C_B \rangle$ – приведены к единой размерности, г/м³). Видно, что для одних и тех же

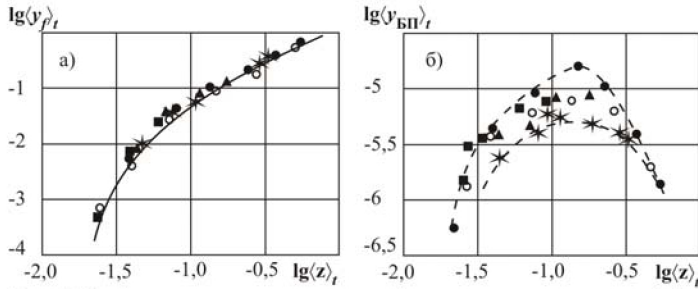


Рис. 4.11. Зависимость эквивалентной концентрации пропана (а) и концентрации бенз(а)пирена (б) от восстановленной относительной концентрации топлива:
 режим А: ● - ось факела; * - $x/d_0=50$; ▲ - $x/d_0=75$; □ - $x/d_0=100$;
 режим Б: ○ - ось факела; — - по данным работы []

значений $\langle z \rangle_t$, величины $\langle y_{BP} \rangle_t$ могут отличаться более чем в два раза.

Это позволяет сделать вывод о том, что образование БП определяется не только процессами смешения, но и кинетикой химических реакций (т.е. характерные времена образования БП имеют одинаковый порядок с временами диффузии). Поэтому подходы, основанные на рассмотрении равновесных составов при диффузионном горении, в данном случае неприемлемы и требуется учет кинетических особенностей синтеза этого ПАУ.

Для выявления областей интенсивного образования и исчезновения БП в турбулентном диффузионном факеле введем относительную концентрацию $\langle y_{BP} \rangle_t / \langle z \rangle_t$, на величину которой не влияет подмешивание воздуха по длине факела (т.е. исключается фактор уменьшения концентрации какого-либо вещества за счет разбавления атмосферным воздухом). Представленные на рис. 4.12 результаты опытов показывают, что наиболее интенсивно БП образуется в области средних значений $\langle z \rangle_t = 0,1 \dots 0,4$ ($\langle \alpha \rangle_t = 0,1 \dots 0,6$). При $\langle z \rangle_t = 0,04 \dots 0,1$ величина $\langle y_{BP} \rangle_t / \langle z \rangle_t$ стабилизируется, а концентрация БП (см. рис. 4.11, б) падает только за счет процессов смешения с окружающим воздухом. При $\langle z \rangle_t < 0,04$ происходит исчезновение этого канцерогенного углеводорода. Следует отметить, что наиболее интенсивно синтез БП наблюдается в области, соответствующей максимальной концентрации продуктов пиролиза исходного топлива $\langle y_{fp} \rangle_t$ ($\langle y_{fp} \rangle_t$ – вычисляется

аналогично $\langle y_{fj} \rangle_t$, только в суммирование по i включены продукты пиролиза пропана: CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$). Последний результат подчеркивает важную роль процессов пиролиза исходного топлива в механизмах синтеза БП.

Как уже отмечалось выше (см. рис. 4.8, 4.9), условия смешения существенным образом влияют на образование БП при диффузионном характере горения. Проведенный анализ показал – это связано с тем, что характерные времена синтеза БП имеют сопоставимый порядок с временами диффузии в факеле. Следовательно, **воздействуя на процессы смешения (или подготовки топливовоздушной смеси), можно добиться и воздействия на процессы образования этого канцерогенного углеводорода.**

Для более детального изучения этого механизма было проведено специальное исследование, в рамках которого осуществлялись интенсификация или ослабление процессов смешения в корневой области факела. Такой подход позволил разделить влияние условий диффузии на два процесса: пиролиз исходного топлива и собственно синтез молекул БП.

Было высказано предположение, что при облучении факела звуком процессы турбулентного смешения качественно будут изменяться так же, как и в изотермических струях, следовательно, акустическое облучение может быть использовано для управления характеристиками диффузионных пламен.

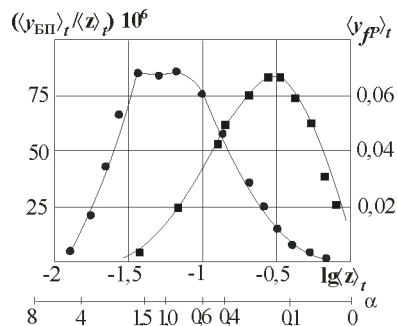


Рис. 4.12. Распределение относительной концентрации БП и концентрации продуктов пиролиза вдоль оси факела (режим Б): \bullet - $\langle y_{BP} \rangle_t / \langle z \rangle_t$ \blacksquare - $\langle y_{FP} \rangle_t$

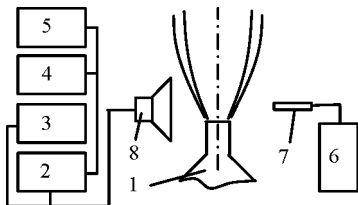


Рис. 4.13. Схема модельной установки для исследования диффузионного факела при облучения звуком: 1 – сопло; 2 – усилитель; 3 – вольтметр; 4 – частотомер; 5 – генератор; 6 – анализатор спектра; 7 – микрофон; 8 – динамик

Исследование диффузионного факела в условиях акустического облучения проводилось на модельной установке, схема которой представлена на рис. 4.13. Источником звука дискретного тона для внешнего бокового облучения факела служил акустический динамик мощностью 50 Вт, установленный в плоскости среза сопла на расстоянии 0,22 м от оси факела. Звуковой сигнал задавался генератором (ГЗ-112/1) с контролем частоты f

по частотомеру (ЧЗ-32). Необходимый уровень звукового давления обеспечивался усилителем, выходной сигнал с которого контролировался по среднеквадратичному вольтметру (ВЗ-48). Интенсивность и частота звукового сигнала определялась в районе среза сопла с помощью однодвухмикового микрофона и 1/3-октавного анализатора спектра в реальном времени.

Так как в диффузионном факеле процессы горения определяются взаимной диффузией окислителя (воздуха) и горючего (в нашем случае – C_3H_8), то выгорание исходного топлива и уровень температур в полной мере определяются местными значениями $\langle z \rangle_t$ (см. рис. 4.11, а).

Следовательно, по характеру изменения температуры на оси факела можно сделать заключение не только о динамике выгорания газа и длине факела, но и косвенно охарактеризовать интенсивность процессов смешения в условиях горения. Поэтому реакция факела на акустическое облучение оценивалась по изменению температурной кривой на оси факела. Опыты проводились в диапазоне чисел $Sh = 0,1 \dots 2,0$ при интенсивности звука в районе среза сопла 110...120 децибел.

В результате проведенного исследования удалось установить, что при боковом внешнем облучении звуком корневого участка диффузионного факела пропана с начальными условиями истечения газа, соответствующими режиму А ($Re = 10^4$), усиление диффузионных процессов в слое смешения

наблюдается при $Sh = 0,2 \dots 0,6$, а их ослабление – при $Sh > 1,2$. Наибольшие эффекты имеют место: для режима интенсификации – $Sh = 0,36$ ($f = 1000$ Гц); для режима подавления диффузии – $Sh = 1,45$ ($f = 4000$ Гц). Соответственно, длина факела (x_S) изменяется от $110d_0$ до $140d_0$. Для выявления зоны факела, подверженной наиболее активному воздействию облучения звуком, проведем совмещение графиков изменения температуры вдоль оси факела относительно максимальных значений $x_S = x_{T_{max}}$. На рис. 4.14 представлены данные по распределению относительной температуры для трех характерных режимов: без облучения звуком и при облучении ($Sh = 0,36$ и $Sh = 1,45$). Расслоение кривых наблюдается только в корневой области факела до достижения относительной температуры $(T-T_0)/(T_{max}-T_0) = 0,6 \dots 0,65$. Далее выгорание топлива, а следовательно и процессы диффузии, идут одинаково для всех трех режимов, что объясняется преобладающим действием «сил Архимеда» в формировании турбулентности на основном участке факела. Обобщение опытных данных по восстановленной относительной концентрации топлива $\langle z \rangle_t$ (см. рис. 4.14,б) позволяет выделить диапазоны по составу топливовоздушной смеси, где акустическое воздействие на факел дает наибольший эффект. Эта область соответствует $\langle z \rangle_t = 0,4 \dots 1,0$.

Результаты измерения концентрации БП для аналогичных условий акустического облучения факела представлены на рис. 4.15. Как и для температурных кривых, наблюдается смещение вдоль оси факела графи-

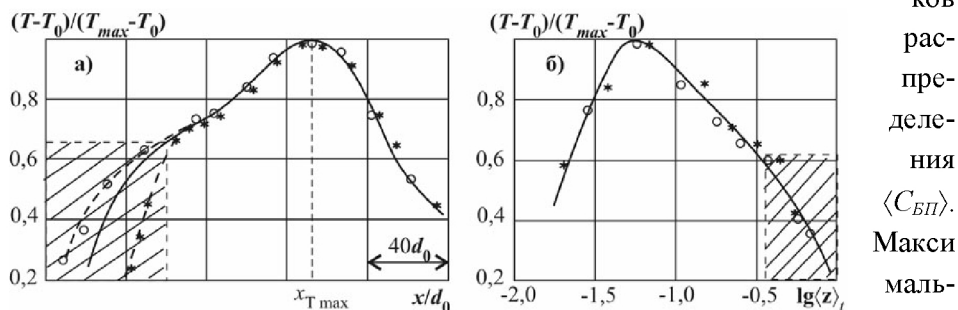


Рис. 4.14. Изменение температуры вдоль оси факела (режим А: $Re=10^4$) при облучении звуком: * - $f=1000$ Гц, \circ - $f=4000$ Гц; — - без звука

ков
рас-
пре-
деле-
ния
 $\langle C_{БП} \rangle$.
Макси-
маль-
ные

концентрации БП для режима интенсификации диффузионных процессов ($f = 1000$ Гц) достигаются при $x/d_0 = 70 \dots 80$, а при ослаблении ($f = 4000$ Гц) – при $x/d_0 = 100 \dots 110$. Однако существенного изменения максимальных концентраций БП не отмечено: значения $\langle C_{БП} \rangle_{\max}$ для всех режимов (с облучением звуком и без него) остаются в диапазоне $14 \dots 15$ мг/м³, т.е. в пределах точности метода измерения. Полученные опытные данные хорошо обобщаются по параметру $\langle z \rangle_t$ (см. рис. 4.15,б). Эти результаты показывают, что условия смешения в корневой области факела (т.е. зоне пиролиза исходного топлива, $\langle z \rangle_t = 0,4 \dots 1,0$) практически не влияют на процессы образования БП. Поэтому полученное ранее (см. рис. 4.9 и 4.11,б) расслоение графиков по измерению $\langle C_{БП} \rangle$ вдоль оси факела для режимов А ($Re = 10^4$) и Б ($Re = 1,3 \cdot 10^4$) определяется интенсивностью диффузии на основном участке факела, в области с местными значениями $\langle z \rangle_t = 0,1 \dots 0,4$.

Другим возможным способом воздействия на пиролиз топлива и соответственно синтез молекул БП является частичная подготовка топливовоздушной смеси (ТВС), которая может быть осуществлена путем подмешивания воздуха к топливу перед поступлением последнего в сопло. Такие опыты проводились на модельной установке, схема которой представлена на рис. 4.16. В качестве «базового» использовался режим Б ($d_0 = 6$ мм, $u_0 = 9,7$ м/с, $\alpha_0 = 0$, топливо – C_3H_8). Топливо и воздух перед поступлением в сопло перемешивались в специальном гомогенизаторе.

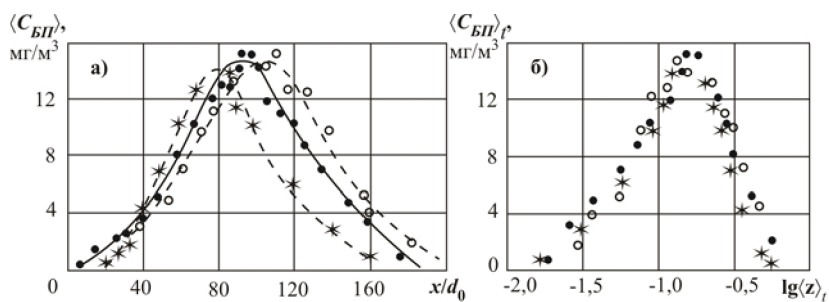


Рис. 4.15. Изменение концентрации БП вдоль оси факела (режим А: $Re=10^4$) при облучении звуком: * - $f=1000$ Гц, \circ - $f=4000$ Гц; \bullet - без звука

v

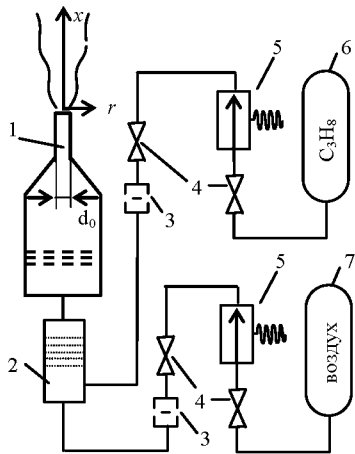


Рис. 4.16. Схема модельной установки для исследования диффузионного факела частично подготовленной ТВС:

1 – сопло; 2 – гомогенизатор; 3 – мерная шайба; 4 – вентиль; 5 – редуктор; 6 – баллон с C_3H_8 ; 7 – баллон с воздухом

Начальные значения коэффициента избытка воздуха изменялись в диапазоне $\alpha_0 = 0 \dots 0,11$ (при постоянной скорости истечения ТВС). Так как задаваемый в опытах начальный уровень α_0 находится за границами концентрационных пределов распространения пламени, то горение в факеле происходило в диффузионной области.

Результаты измерения концентрации БП вдоль оси факела (рис. 4.17) и оценка влияния α_0 на уровень $\langle C_{БП} \rangle_{\max}$ для пяти режимов истечения ТВС показывают, что при увеличении α_0 от 0 до 0,11 максимальное значение концентрации БП снижается в 4 раза.

Для исключения влияния подмешивания окружающего факел воздуха на изменение концентрации БП полученные данные были представлены

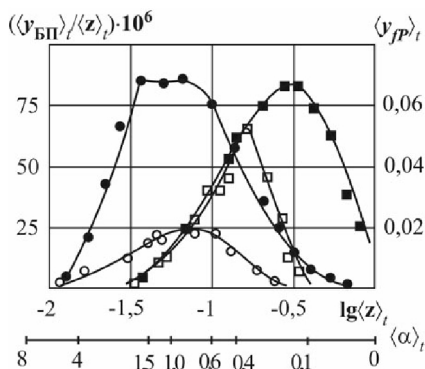


Рис. 4.17. Влияние α_0 на изменение относительной концентрации БП и концентрации продуктов пиролиза вдоль оси факела:

$\alpha_0=0$: \bullet - $\langle y_{БП} \rangle_t / \langle z \rangle_t$, \blacksquare - $\langle y_{JP} \rangle_t$;
 $\alpha_0=0,11$: \circ - $\langle y_{БП} \rangle_t / \langle z \rangle_t$, \square - $\langle y_{JP} \rangle_t$

в координатах $\langle y_{БП} \rangle_t / \langle z \rangle_t$ и $\langle z \rangle_t$ (рис. 4.18). Анализ показывает, что при частичной подготовке ТВС (для режима: $\alpha_0 = 0,11$) зоны интенсивного образования и исчезновения БП, соответствующие максимальному изменению $\langle y_{БП} \rangle_t / \langle z \rangle_t$, остаются теми же, что и при сжигании «чистого» пропана ($\alpha_0 = 0$). Однако уровень относительной концентрации $\langle y_{БП} \rangle_t / \langle z \rangle_t$ также снижается в 4 раза, что объясняется следующими обстоятельствами. При частичной подготовке ТВС из области горения ис-

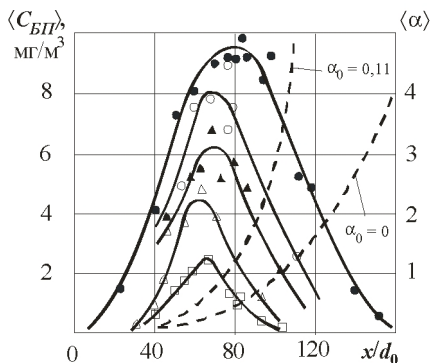


Рис 4.18. Влияние α_0 на изменение концентрации БП и $\langle \alpha \rangle$ вдоль оси факела: распределение $\langle C_{БП} \rangle$: ● – $\alpha_0 = 0$; ○ – $\alpha_0 = 0,02$; ▲ – $\alpha_0 = 0,05$; △ – $\alpha_0 = 0,08$; □ – $\alpha_0 = 0,11$; распределение $\langle \alpha \rangle$: - - - - -

уровне до поступления в сопло) препятствует синтезу молекул ПАУ (в том числе и БП), окисля образовавшиеся «зародыши» ароматических колец.

Таким образом, в результате исследования диффузионного факела показано, что:

- зоны интенсивного образования БП при диффузионном сжигании газообразного топлива находятся в области с местными значениями $\langle z \rangle_t = 0,1 \dots 0,4$ ($\langle \alpha \rangle_t = 0,1 \dots 0,6$) и соответствуют зонам максимальной концентрации продуктов пиролиза исходного топлива;

- подготовка ТВС за счет частичного подмешивания воздуха к топливу до поступления последнего в зону горения позволяет существенно снизить интенсивность образования БП;

- уровень концентраций БП в факеле зависит от местного состава ТВС и интенсивности диффузионных процессов в зоне образования этого канцерогенного углеводорода, т.е. необходимо учитывать кинетику протекающих химических реакций;

- исчезновение БП в диффузионном факеле наблюдается при $\langle z \rangle_t < 0,04$ (что соответствует местным значениям коэффициента избытка воздуха $\langle \alpha \rangle_t > 1,5$).

ключаются «богатые» по топливу зоны с местным значением коэффициента избытка воздуха менее 0,11 (для режима: $\alpha_0 = 0,11$), тем самым существенно подавляются процессы пиролиза исходного топлива, поэтому концентрация продуктов пиролиза $\langle y_{fp} \rangle_t$ в области интенсивного образования БП снижается (рис. 4.18). При этом имеющийся уже в корневой области факела кислород (смешанный с топливом на молекулярном

4.2.2. Образование бенз(а)пирена при горении предварительно подготовленных топливоздушных смесей

Исследование образования БП при диффузионном сжигании топлива показало, что для разработки практических рекомендаций по снижению уровня концентраций данного вещества, необходимо учитывать кинетику протекающих химических реакций. При этом по составу топливоздушной смеси наибольший интерес представляют «богатые» области горения ($\alpha < 0,6$) с наиболее интенсивным ростом БП.

В экспериментальном плане эти вопросы были изучены при горении предварительно подготовленных ТВС в прямоточной цилиндрической камере сгорания диаметром 57 мм, изготовленной из кварцевого стекла (рис. 4.19). Пламя стабилизировалось на плоской решетке, содержащей 187 отверстий диаметром 1 мм. Для качественной подготовки ТВС между камерой смешения и моделью устанавливалась трубка с внутренним диаметром 4 мм длиной 300 калибров, в которой происходило полное перемешивание топлива (C_3H_8) с воздухом. Опыты проводились при атмосферном давлении и температуре ТВС на входе в модель $T_0 = 290$ К.

Предварительные эксперименты позволили установить, что в данной модели обеспечивался устойчивый процесс горения ТВС (C_3H_8 +воздух) с плоским фронтом пламени на решетке в диапазоне $\alpha_0 = 0,45 \dots 1,5$ при среднерасходной скорости в камеры сгорания 1...3 м/с (рассчитанной при температуре 290 К). Отбор проб проводился вдоль оси модели на различных расстояниях от стабилизирующей решетки (x). Время пребывания продуктов горения ($\tau_{пл}$) при этом

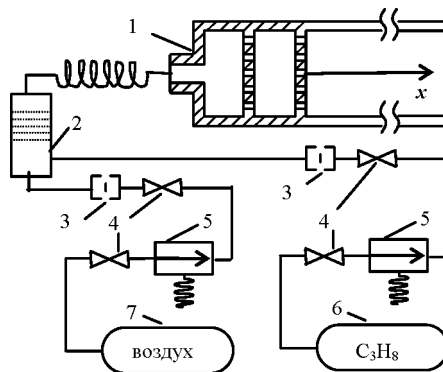


Рис. 4.19. Схема модельной установки для исследования горения предварительно подготовленных ТВС:

1 – камера сгорания; 2 – камера смешения;
3 – мерная шайба; 4 – вентиль; 5 – редуктор;
6 – баллон с C_3H_8 ; 7 – баллон с воздухом

рассчитывалось по соотношению:

$$\tau_{II} = \frac{\pi d_k^2}{4G_{TBC}} \int_0^x \rho_{PT}(x) dx,$$

где d_k – диаметр камеры, G_{TBC} – расход ТВС, x – расстояние вдоль оси камеры, ρ_{PT} – плотность рабочего тела, рассчитанного с учетом изменения химического состава и температуры рабочего тела в процессе горения.

При исследовании диффузионного факела было установлено, что интенсивность синтеза БП в значительной степени определяется концентрацией продуктов пиролиза исходного топлива. Экспериментальное изучение предварительно подготовленных ТВС показало, что несгоревшие углеводороды (в исследуемом диапазоне времен пребывания $\tau_{II} = 1 \dots 30$ мс) наблюдаются только при $\alpha < 0,6$. Следовательно, именно в этой области и должен происходить синтез БП. Последнее подтверждается результатами проведенных опытов (рис. 4.20), из которых следует, что значительные уровни концентраций БП имеют место лишь при $\alpha < 0,6$. Для более «бедных» составов ТВС ($\alpha > 0,6$) величина $C_{БП}$ не превышала фона (за уровень фона принято значение ПДК_{БП} для воздуха рабочей зоны – $0,15 \text{ мкг/м}^3$). «Обогащение» смеси от $\alpha = 0,6$ сопровождается экспоненциальным ростом уровня концентрации БП в продуктах сгорания предварительно подготовленных ТВС.

Результаты измерения концентраций реагирующих веществ по оси камеры сгорания (т.е. в зависимости от времени пребывания ТВС за фронтом пламени, τ_{II}) представлены на рис. 4.21 для режима, соответствующего $\alpha_0 = 0,535$ и $T_0 = 290 \text{ К}$. Оказалось, что продукты пиролиза исходного топлива y_{fp} достигают стабильного значения за время порядка 1 мс и в дальнейшем их концентрация лишь

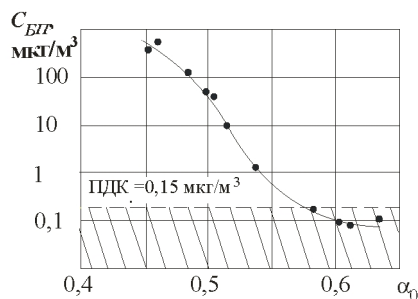


Рис. 4.20. Влияние α_0 на концентрацию БП при горении предварительно подготовленных ТВС ($\tau_{II} = 30$ мс)

незначительно уменьшается. Образование БП начинается после некоторого индукционного периода, и его концентрация достигает максимальных величин при $\tau_{II} \approx 15$ мс. Появление сажи, количество которой косвенно оценивалось по изменению числа дымности SN [37], наблюдается с некоторой задержкой по времени после БП, что согласуется с современными представлениями о ПАУ (в том числе и БП) как промежуточных веществах в процессе синтеза сажи (см. главу 2).

Таким образом, в результате исследования процессов горения предварительно подготовленных ТВС показано, что рост концентрации БП наблюдается в диапазоне $\tau_{II} = 5 \dots 20$ мс, а интенсивность образования данного канцерогенного ПАУ определяется концентрацией продуктов пиролиза исходного топлива (так, образование БП возможно только при $\alpha_0 < 0,6$).

4.2.3. Влияние химического состава топлива на образование бенз(а)пирена

В составе реактивных топлив присутствуют представители как моноциклических (типа бензола или толуола), так и бициклических ароматических углеводородов [69]. В

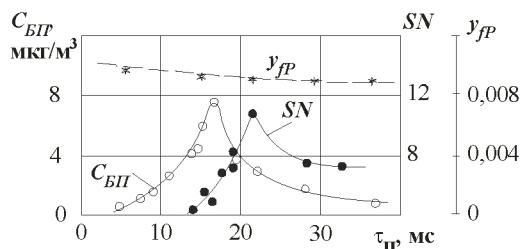


Рис. 4.21. Изменение концентрации БП, числа дымности и концентрации продуктов пиролиза при горении предварительно подготовленной ТВС ($\alpha_0=0,535$; $T_0=290$ К)

связи с повышенной склонностью к нагарообразованию и дымлению их содержание ограничивается и обычно составляет: моноциклических ароматических углеводородов — не более 22%, а бициклических — не более 2...3% (по массовому содержанию).

В основном реактивные топлива состоят из парафинов (около 50%) и близких к ним по теплотворной способности и малой склонности к образованию сажи нафтеновых углеводородов (около 30%). В составе парафинов преобладают изопарафины (их характерный представитель – изооктан). В автомобильных топливах содержится 35...55% парафинов, а доля ароматических углеводородов повышена по сравнению с реактивными топливами и достигает 35...45%. В состав как реактивных, так и автомобильных топлив входят ПАУ (в том числе и БП). По имеющимся данным [37, 69], в альтернативных реактивных углеводородных топливах (например, расширенного фракционного состава) содержание моноциклических и бициклических ароматических углеводородов будет увеличено до 35...40%, приближаясь к величине, соответствующей их содержанию в автомобильных топливах. Таким образом, учитывая широкий спектр применяемых на практике углеводородных топлив, исследование влияния их химического состава на образование БП представляет несомненный интерес.

Для оценки влияния химического состава углеводородного топлива на интенсивность образования БП проведена серия экспериментальных исследований на газообразных и жидких углеводородных топливах, в том числе смесевых. В условиях турбулентного диффузионного горения опыты проводились на модельной установке прямоструйного диффузионного факела с диаметром сопла $d_0 = 6$ мм (см. рис. 4.5). В качестве газообразных топлив использовались следующие алифатические углеводороды: метан – CH_4 (процентное массовое содержание водорода в топливе, $Y_H = 25,0\%$); пропан – C_3H_8 ($Y_H = 18,2\%$); ацетилен – C_2H_2 ($Y_H = 7,7\%$). Из представленных на рис. 4.22 результатов измерений вдоль оси факела видно, что с уменьшением доли водорода в топливе концентрация БП в продуктах диффузионного горения возрастает. Вместе с тем, следует отметить, что даже для топлив из алифатических углеводородов параметр Н/С не является определяющим. При уменьшении Y_H от 25 до 18,2%, т.е. в $\sim 1,4$ раза (для метана и пропана, относящихся к группе предельных углеводородов или парафинов), $\langle C_{\text{БП}} \rangle_{\text{max}}$ увеличивается от 5 до 9 мг/м³

(рис. 4.23). Для ацетилена (непредельного углеводорода с тройной связью) по сравнению с метаном Y_H уменьшается в $\sim 3,2$ раза, однако $\langle C_{БП} \rangle_{\max}$ возрастает на порядок. Таким образом, даже топлива, состоящие только из алифатических углеводородов, проявляют различную склонность к интенсивности образования канцерогенных ПАУ при горении. При этом кроме отношения Н/С в топливе, необходимо учитывать и его молекулярную структуру.

Более подробные исследования проведены при сжигании предварительно подготовленных ТВС на модельной установке, схема которой представлена на рис. 4.24. Процесс горения происходил в цилиндрической прямо-точной камере сгорания со стабилизацией пламени на плоской решетке (см. параграф 4.2). Распыливание, испарение и смесеобразование осуществлялось до поступления ТВС в зону горения. Опыты проводились при атмосферном давлении и коэффициенте избытка воздуха $\alpha_0 = 0,5$. Температура на входе в модельную камеру сгорания поддерживалась для всех режимов постоянной $T_0 = 500$ К.

В качестве топлив использовались следующие индивидуальные углеводороды: пропан, н-гексан (C_6H_{14} , $Y_H = 16,3\%$), н-октан (C_8H_{18} , $Y_H = 15,9\%$) и изооктан (C_8H_{18} , $Y_H = 15,9\%$), а также смесевые топлива, изготовленные на основе эталонного изооктана с добавками ароматических углеводородов. Влияние содержания в топливе моноциклических ароматических углеводородов оценивалось путем добавок в изооктан до 40% по

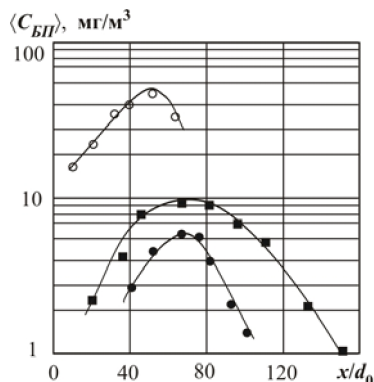


Рис. 4.22. Изменение концентрации БП вдоль оси факела:

- - CH_4 ($d_0=6$ мм, $u_0=18,2$ м/с, $Y_H=25\%$);
- - C_3H_8 ($d_0=6$ мм, $u_0=9,7$ м/с, $Y_H=18,2\%$);
- - C_2H_2 ($d_0=6$ мм, $u_0=4,6$ м/с, $Y_H=7,7\%$)

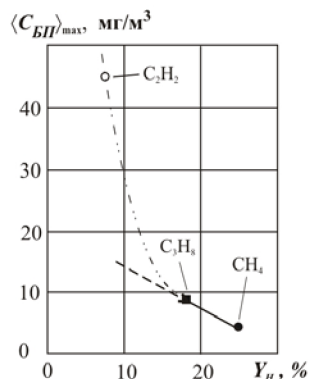


Рис. 4.23. Зависимость $\langle C_{БП} \rangle_{\max}$ от массового содержания водорода в исходном топливе

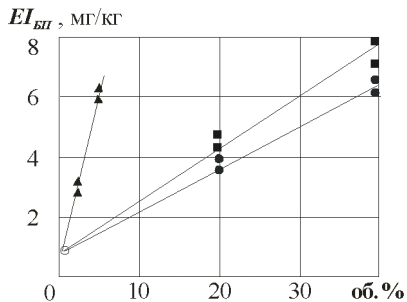


Рис 4.25. Зависимость выхода БП от содержания ароматических углеводородов в смеси с изооктаном ($\alpha_0=0,5$; $\tau_{II}=10$ мс):

- - добавка бензола в изооктан;
- - добавка толуола в изооктан;
- ▲ - добавка α -метилнафталина в изооктан

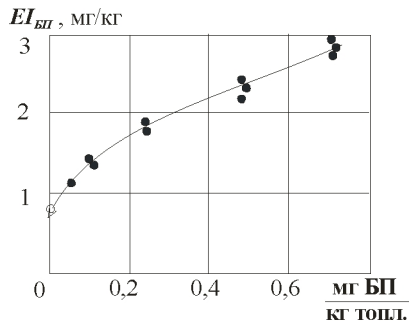


Рис 4.26. Зависимость выхода БП от содержания БП в смеси с изооктаном ($\alpha_0=0,5$; $\tau_{II}=10$ мс)

объему бензола (C_6H_6 , $Y_H = 7,7\%$) или толуола (C_7H_8 , $Y_H = 8,7\%$). Для исследования роли бициклических ароматических углеводородов в процессе образования БП применялись добавки (до 5% по объему) α -метилнафталина ($C_{11}H_{10}$, $Y_H = 7,0\%$). Кроме того, проведены опыты с топливом на основе изооктана с добавками БП ($C_{20}H_{12}$, $Y_H = 4,7\%$) в диапазоне 0,1...0,7 мг на 1 кг изооктана. Отборы проб для определения концентрации БП производились на оси модельной камеры сгорания при $\tau_{II} = 10$ мс, что соответствует, как показано выше, зоне интенсивного образования данного канцерогенного ПАУ в продуктах сгорания предварительно подготовленных ТВС.

Представленные на рис. 4.25 результаты экспериментов (здесь параметр $EI_{БП}$ характеризует количество образовавшегося БП на 1 кг сгоревшего топлива) показывают, что уровень концентрации БП существенным образом зависит от процентного содержания в топливе ароматических углеводородов. Следует отметить, что бициклические ароматические углеводороды по сравнению с моноциклическими ароматическими углеводородами в более значительной степени влияют на образование БП, одинаковый выход которого достигается при добавке всего 5% α -метилнафталина или добавки около 40% бензола (или толуола). Однако наибольшее воздействие, как видно из рис. 4.26, оказывает содержание

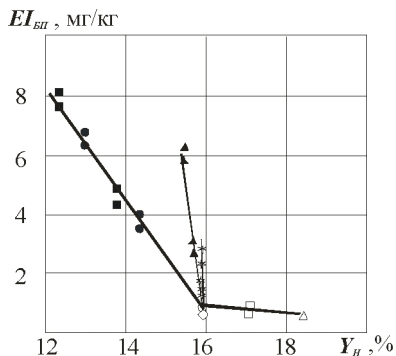


Рис 4.27. Зависимость массового выхода БП от содержания водорода в топливе ($\alpha_0=0,5$; $\tau_{п}=10$ мс):

- \triangle - пропан; \square - н-гексан; \diamond - н-октан;
- \circ - изооктан; * - (изооктан+БП);
- \blacktriangle - (изооктан+ α -метилнафталина);
- \blacksquare - (изооктан+бензол); \bullet - (изооктан+толуол)

ПАУ в топливе (в нашем случае БП). Добавка всего 0,7 мг БП на 1 кг изооктана, что составляет менее 10^{-4} % по массе и практически не изменяет отношение Н/С в исходном топливе, приводит к росту концентрации $EI_{БП}$ от 0,8 до 2,7 мг/кг.

Для определения влияния молекулярной структуры топлива и содержания водорода в нем на интенсивность синтеза БП полученные опытные данные представлены на рис. 4.27 в виде зависимостей $EI_{БП}$ от Y_H .

Результаты обобщения показывают, что уменьшение содержания водорода в топливе при сжигании предварительно подготовленных ТВС приводит к увеличению выхода БП, однако определяющее воздействие оказывает молекулярная структура компонентов, входящих в смесевое топливо. При этом влияние ароматических углеводородов на уровень концентрации БП в продуктах сгорания усиливается в ряду: моноциклические – бициклические – полициклические ароматические углеводороды. При использовании топлив, содержащих в своем составе только углеводороды парафинового ряда, или топлив на основе парафинов с добавками однотипных ароматических углеводородов (например: моноциклических или бициклических) интенсивность синтеза БП определяется отношением Н/С.

Анализ экспериментальных данных показывает, что влияние химического состава топлива на выход БП и сажи подобны [51]. Следовательно, представления о БП (и других ПАУ) как промежуточных веществах в процессе сажеобразования можно считать обоснованными. По аналогии с физико-химическими механизмами образования сажи при использовании топлив, содержащих ароматические углеводороды, про-

цесс синтеза БП, очевидно, также идет двумя путями – посредством конденсации бензольных колец и в результате полимеризации продуктов пиролиза исходных углеводородов. Во втором случае важную роль играет ацетилен (C_2H_2) как один из основных элементов, входящих в кинетические схемы синтеза ароматических углеводородов (см. главу 2). Поэтому среди алифатических углеводородов сжигание ацетилена дает повышенный выход БП, отличающийся от общей тенденции, определяемой отношением Н/С в топливе (см. рис. 4.23). Для ароматических углеводородов, когда образование БП (как отмечалось выше) идет двумя путями, тенденция роста концентрации данного канцерогенного ПАУ усиливается в еще более значительной степени (рис. 4.27), при этом конденсационный процесс в механизмах синтеза БП, по-видимому, становится превалирующим.

4.2.4. Влияние неоднородности топливовоздушной смеси на образование бенз(а)пирена

Исследование закономерностей образования БП в условиях диффузионного факела и при горении предварительно подготовленных ТВС показало, что уровень концентраций данного канцерогенного вещества зависит от вида топлива, состава смеси и интенсивности диффузионных процессов в зоне горения, времени пребывания, а также ряда других факторов. Для конкретного вида топлива основным определяющим параметром является состав смеси, который характеризуется коэффициентом избытка воздуха α .

Опытные данные, полученные при горении предварительно подготовленных смесей (см. параграф 4.2.3), показывают, что при $\alpha > 0,6$ концентрация БП в продуктах сгорания не превышает уровня фона. С другой стороны, при $\alpha < 0,6$ величина $C_{БП}$ сильно зависит от состава ТВС и при изменении α от 0,6 до 0,45 увеличивается более чем на три порядка (см. рис. 4.20). Из представленных данных следует, что даже при сжигании сравнительно «богатых» предварительно подготовленных ТВС ($\alpha = 0,7 \dots 0,9$), канцерогенные ПАУ практически не образуются. Однако

имеющая место в практических системах горения начальная неоднородность смеси и связанные с ней пульсации α относительно своего среднего значения должны приводить к лавинообразному увеличению концентрации БП в областях, где $\alpha < 0,6$, что затем и отражается на среднем уровне $C_{БП}$ в выходном сечении камеры сгорания. Именно этими причинами, т.е. недостаточным качеством подготовки ТВС, можно объяснить относительно высокие концентрации БП, измеренные авторами работы [5] в топках котлов при сжигании газозвудушных смесей почти стехиометрического состава ($C_{БП} = 10 \dots 12 \text{ мкг/м}^3$ при $\alpha = 1,1$). С другой стороны, влияние неоднородности смеси можно качественно оценить на основе анализа опытных данных, полученных при исследовании процессов горения в диффузионном факеле пропана и предварительно подготовленных пропановоздушных смесях (см. параграфы 4.1...4.2). При турбулентном диффузионном сжигании газа, т.е. в случае максимальной неоднородности ТВС, в области факела с местными средними значениями $\langle \alpha \rangle \approx 0,5$ концентрация БП составляет $\langle C_{БП} \rangle = 9 \dots 15 \text{ мг/м}^3$ для различных режимов факела (см. рис. 4.7, 4.8). Частичная подготовка смеси, путем предварительного подмешивания воздуха к газу, поступающему в сопло, сглаживает неоднородность ТВС, что приводит к уменьшению $\langle C_{БП} \rangle$ до $1,8 \dots 2,5 \text{ мг/м}^3$ в аналогичной по $\langle \alpha \rangle$ области факела (данные для режима с $\alpha_0 = 0,11$). При горении предварительно подготовленных (гомогенных) ТВС с $\alpha_0 = 0,5$ концентрация БП не превышает $0,1 \text{ мг/м}^3$ (см. рис. 4.20). Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные указывают на существенную роль неоднородности смеси как фактора, определяющего уровень выхода БП с продуктами сгорания.

Анализируя влияние пульсаций концентрации топлива на интенсивность образования БП при горении ТВС, отметим, что статистическое распределение мгновенных значений α относительно $\langle \alpha \rangle$ характерно как для диффузионного сжигания топлива, так и в случае недостаточной «перемешанности» топлива и воздуха при горении предварительно подготовленных смесей.

Расчетная оценка выхода БП при горении смеси неоднородного состава с

учетом турбулентности и химической кинетики чрезвычайно сложна, поэтому рассмотрим предельный случай. Для горения в среднем однородной смеси предположим, что скорости химических реакций (в том числе синтеза БП) бесконечно велики по сравнению с диффузионными процессами, тогда образование БП будет определяться средними значениями восстановленной концентрации топлива $\langle z \rangle$ и ее пульсациями в турбулентном потоке [33]. Аналогичное допущение было использовано авторами работы [51] при анализе характеристик сажеобразования. Несмотря на то, что данное допущение для анализа механизмов синтеза БП является достаточно грубым (выше было показано, что кинетика образования БП – медленная), оно позволяет в первом приближении оценить влияние неоднородности ТВС.

В соответствии с [33], если известна функция плотности распределения вероятности (ФПРВ) восстановленной относительной концентрации топлива, то осредненные концентрации БП будут определяться по формуле:

$$\langle C_{БП} \rangle = \int_0^1 C_{БП}(z) P(z) dz ,$$

где $P(z)$ – ФПРВ восстановленной относительной концентрации топлива; $C_{БП}(z)$ – зависимость концентрации БП от $z = 1/(1+\alpha L_0)$ при горении предварительно подготовленной ТВС (см. рис. 4.20).

Для моделирования ФПРВ воспользуемся рекомендациями работы [27], согласно которым для вполне турбулентного потока в условиях отсутствия перемежаемости можно использовать нормальный закон распределения $P(z)$:

$$P(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(z-\langle z \rangle)^2}{2\sigma^2}\right],$$

где $\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (z-\langle z \rangle)^2 P(z) dz$ – дисперсия. Результаты расчетной оценки

влияния уровня пульсаций восстановленной относительной концентрации топлива при нормальном законе распределения $P(z)$ на выход БП для богатой (в среднем) и стехиометрической ТВС приведены на рис. 4.28. Как

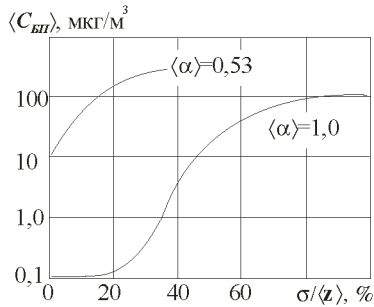


Рис. 4.28. Расчетная оценка осредненной концентрации БП в зависимости от начальной неоднородности ТВС

видно, в обоих случаях наличие неоднородности смеси может привести к существенному увеличению концентрации БП. Причем, если для богатой смеси $\langle\alpha\rangle = 0,53$ такое увеличение $\langle C_{BP}\rangle$ на порядок достигается уже при незначительной неоднородности $\sigma/\langle z\rangle \approx 10\%$, то для $\langle\alpha\rangle = 1,0$ – только при достаточно высоком уровне пульсаций концентрации $\sigma/\langle z\rangle \approx 40\%$. И хотя данная оценка имеет качественный характер, она позволяет показать влияние неоднородности

ТВС на интенсивность образования БП в зоне горения. Для подтверждения полученных выводов проведено исследование процессов образования БП в прямоточной цилиндрической камере сгорания на модельной установке (рис. 4.29), позволяющей задавать различные уровни начальной неоднородности ТВС при постоянных (для отдельных серий опытов) суммарных расходах топлива ($G_{T\Sigma}$) и воздуха ($G_{B\Sigma}$), времени пребывания (τ_{II}) и среднем значении $\langle\alpha\rangle = \alpha_{\Sigma} = G_{B\Sigma}/G_{T\Sigma}L_0$ (или средней относительной концентрации топлива $\langle z\rangle = z_{\Sigma} = 1/(1+\langle\alpha\rangle L_0)$).

Изменение начальной неоднородности смеси обеспечивалось за счет двухконтурного подвода ТВС на стабилизирующую решетку.

С целью равномерного распределения продуктов сгорания двух контуров по сечению модельной камеры сгорания топливовоздушная смесь второго контура подавалась перпендикулярно к основному потоку через девять отверстий диаметром 0,8 мм. Смесь из первого контура поступала через 184 отверстия диаметром 1,0 мм параллельно оси камеры. Суммарные расходы топлива (пропана, C_3H_8) и воздуха определялись дроссельными расходомерами. Далее часть топлива и воздуха (G_{T2} и G_{B2}) перепускались в необходимой пропорции ($\alpha_2 = G_{B2}/G_{T2}L_0$, $\varphi_2 = (G_{B2}+G_{T2})/(G_{B\Sigma}+G_{T\Sigma})$) через второй контур, снабженный мерными шайбами. Расходы газов через первый контур рассчитывались: $G_{B1} = G_{B\Sigma} - G_{B2}$, $G_{T1} = G_{T\Sigma} - G_{T2}$. Каждый контур снабжался камерой смешения и соединительной трубкой (~ 120 калибров) для

обеспечения полной гомогенизации смеси перед ее поступлением в модель.

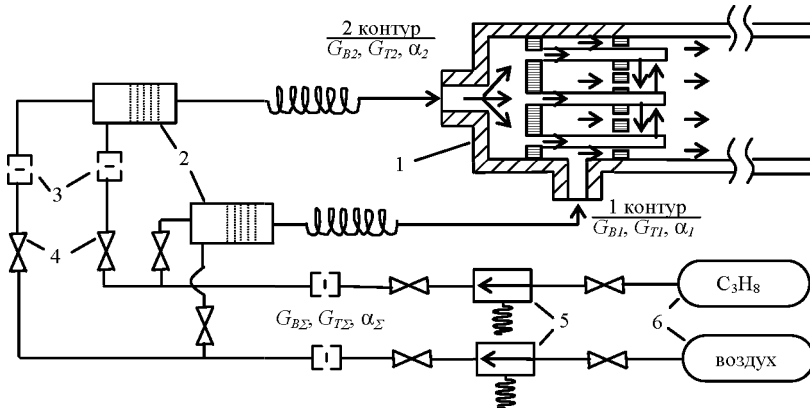


Рис. 4.29. Модельная установка для исследования влияния неоднородности ТВС:
1 – камера сгорания; 2 – смеситель; 3 – мерная шайба; 4 – вентиль; 5 – редуктор;
6 – баллоны с C_3H_8 и воздухом

Начальная неоднородность задавалась путем изменения состава ТВС первого и второго контуров при $\alpha_\Sigma = \text{const}$ (опыты проводились для $\alpha_\Sigma = 0,53$ и $1,0$). Полученная макронеоднородная смесь представляла собой сочетание однородных по составу объемов. Пренебрегая перемешиванием на границе локальных объемов, можно принять, что в начальный момент времени ФПРВ относительной концентрации топлива $P(z)$ описывается двумя дельта функциями, положение которых определяется составом смеси в каждом из контуров ($z_1 = 1/(1+\alpha_1 L_0)$ и $z_2 = 1/(1+\alpha_2 L_0)$), а высота соответствует массовой доле рабочего тела, проходящего через первый ($\varphi_1 = 1-\varphi_2$) и второй (φ_2) контуры.

Тогда начальную неоднородность можно оценить по формуле:

$$(\sigma/z_\Sigma)^2 = \varphi_1(z_1/z_\Sigma - 1)^2 + \varphi_2(z_2/z_\Sigma - 1)^2 .$$

На рис. 4.30 показана зависимость σ/z_{Σ} от доли топлива, перепускаемого через второй контур. Для $\alpha_{\Sigma}=0,53$ начальная неоднородность задавалась двумя способами. В первом случае (режим А) через второй контур подавался чистый пропан ($\alpha_2=0$). Расход топлива $G_{T2}/G_{T\Sigma}$ изменялся от 0 до 1, соответственно в первом контуре смесь обеднялась от $\alpha_1=0,53$ до бесконечности (рис. 4.31). Во втором случае (режим Б) через оба контура подавалась предварительно подготовленная (гомогенная) ТВС, а неоднородность обеспечивалась обогащением смеси во втором контуре (значение α_2 изменялось от 0,53 до 0; рис. 4.31). При этом α_1 увеличивалось от 0,53 до бесконечности. Расход ТВС через второй контур поддерживался постоянным ($\varphi_2 \cong 0,11$) и определялся предельным случаем, когда через этот контур подавался чистый пропан. Это условие, т.е. постоянный расход рабочего тела через второй контур ($G_{B2}+G_{T2} = \text{const}$), обеспечивало практически постоянную скорость истечения смеси из отверстий обоих контуров и, следовательно, неизменную структуру течения в области стабилизирующей решетки. Отметим, что для одних и тех же значений $G_{T2}/G_{T\Sigma}$ начальная неоднородность смеси для режима Б меньше, чем для режима А во всем диапазоне $0 < (G_{T2}/G_{T\Sigma}) < 1$, за исключением крайних случаев, где σ/z_{Σ} для обоих режимов одинаковая, а именно:

– горение предварительно подготовленной (гомогенной) смеси: $\sigma/z_{\Sigma}=0$;
 режим А: $\alpha_1 = \alpha_{\Sigma}$, $\varphi_2 = 0$; режим Б: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{\Sigma}$, $\varphi_2 = 0,11$;

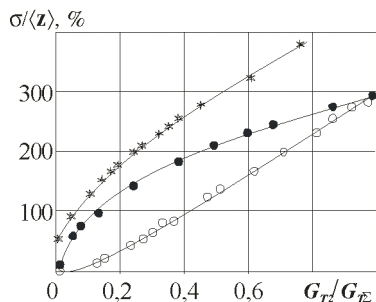


Рис. 4.30. Влияние распределения топлива по контурам на величину начальной неоднородности ТВС: $\alpha_{\Sigma}=0,53$: ● - режим А, ○ - режим Б; $\alpha_{\Sigma}=1,0$: * - режим А

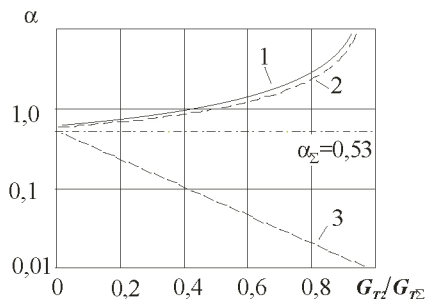


Рис. 4.31. Изменение параметров в режимах А и Б для $\alpha_{\Sigma}=0,53$:
 режим А: 1 - α_1 , $\alpha_2=0$;
 режим Б: 2 - α_1 , 3 - α_2

– диффузионное горение пропана: $\sigma/z_{\Sigma} = 300\%$; режимы А и Б: $\alpha_2 = 0$, $G_{T2}/G_{T\Sigma} = 1$.

Для $\alpha_{\Sigma} = 1,0$ начальная неоднородность задавалась только в соответствии с условиями, характерными для режима А (во второй контур подавался только чистый пропан: $\alpha_2 = 0$).

При изменении начальной неоднородности смеси может иметь место неравномерное распределение состава ТВС по сечению камеры сгорания, в котором производился отбор проб (пробы отбирались при $\tau_{II} = 30$ мс, т.е. в области, где $C_{БП}$ уже слабо зависит от времени пребывания, см. рис. 4.21). Проверка этого предположения осуществлялась путем сопоставления значений α_{Σ} , измеренного по стендовым параметрам (дроссельными расходомерами), и $\alpha_{ХА}$, рассчитанного по данным химического анализа продуктов сгорания методами газовой хроматографии по методике, изложенной в параграфе 4.1. Проведенные опыты показали, что во всех диапазонах исследуемых режимов $\alpha_{ХА}$ в точке отбора проб (на оси камеры сгорания) совпадает с α_{Σ} (с учетом погрешности измерения). На рис. 4.32 отражена зависимость концентрации БП от доли топлива, перепускаемого через второй контур ($\alpha_{\Sigma} = 0,53$).

Отметим, что характер исследуемой зависимости различен для режимов А и Б. При подаче через второй контур чистого пропана ($\alpha_2 = 0$, режим А) концентрация БП возрастает более чем на порядок ($\langle C_{БП} \rangle \approx 200$ мкг/м³) уже при $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0,1 \dots 0,15$.

Оценка начальной неоднородности для этого случая показывает, что $\sigma/z_{\Sigma} \approx 100\%$ (рис. 4.30). Аналогичный уровень для режима Б соответствует $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0,4$. Этим $\langle C_{БП} \rangle \approx 50$ мкг/м³, т.е. четыре раза ниже. Таким

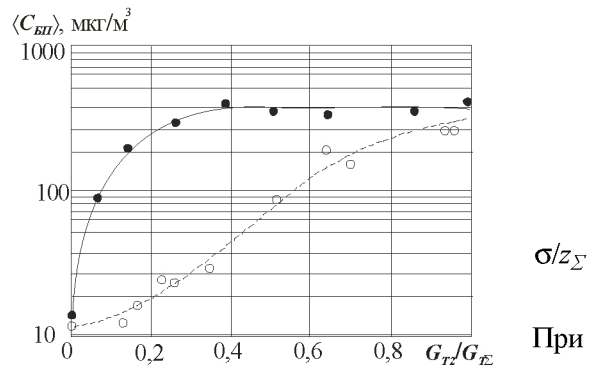


Рис. 4.32. Влияние $(G_{T2}/G_{T\Sigma})$ на концентрацию БП для $\alpha_{\Sigma} = 0,53$ (топливо- C_3H_8 ; $\tau_{II} = 30$ мс):
 ● - режим А, ○ - режим Б

σ/z_{Σ}
 При
 В

образом, даже при незначительном подводе чистого пропана (до 10%) в высокотемпературные продукты сгорания гомогенной ТВС происходит скачкообразное возрастание концентрации БП на выходе из камеры. С другой стороны, в условиях режима Б, когда подводимое через второй контур топливо предварительно разбавляется воздухом, такого интенсивного роста $\langle C_{БП} \rangle$ не наблюдается. Дальнейшее увеличение доли топлива перепускаемого через второй контур до предельного случая ($(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 1$) приводит к одинаковому уровню $\langle C_{БП} \rangle = 400 \text{ мкг/м}^3$ для обоих режимов (А и Б). Однако если кривая режима Б монотонно возрастает во всем диапазоне $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0 \dots 1$, то для режима А концентрация БП увеличивается при $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0 \dots 0,4$ и затем остается постоянной (см. рис. 4.32).

Измерения концентраций основных реагирующих веществ показывают (рис. 4.33), что если уровень выхода CO и CO₂ во всем диапазоне измерений остается постоянным и равным для обоих режимов, то для продуктов пиролиза исходного топлива зависимость $\langle y_{fp} \rangle = f(G_{T2}/G_{T\Sigma})$ имеет различный характер. При проведении опытов в условиях режима Б значение $\langle y_{fp} \rangle \cong 0,01$ практически не изменяется. Для режима А концентрация продуктов пиролиза достигает максимального значения $\langle y_{fp} \rangle_{\text{max}} \cong 0,02$ (в два раза выше, чем для режима Б) при $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0,4$ и затем монотонно снижается.

По-видимому, при проведении экспериментов с подводом чистого топлива во второй контур (режим А) для $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0,4 \dots 1$ начинает реали-

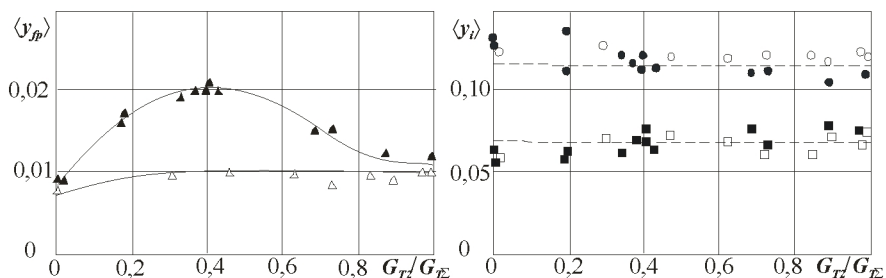


Рис. 4.33. Зависимость концентрации основных продуктов сгорания от доли топлива, перепускаемого через второй контур ($\alpha_{\Sigma} = 0,53$; $\tau_{\Pi} = 30$ мс):
 режим А: ● - CO₂; ■ - CO; ▲ - продукты пиролиза топлива;
 режим Б: ○ - CO₂; □ - CO; △ - продукты пиролиза топлива

зовываться диффузионный механизм горения, так как именно в этом диапазоне ($G_{T2}/G_{T\Sigma}$) смесь, поступающая через первый контур, имеет $\alpha_1 > 1$, что говорит о наличии свободного кислорода. Поэтому концентрация БП и продуктов пиролиза исходного топлива будет определяться протеканием противоположных процессов: образованием и выгоранием этих веществ. Это приводит к стабилизации уровня $\langle C_{БП} \rangle$ для $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) > 0,4$, а концентрация продуктов пиролиза даже падает.

Проверка влияния начальной неоднородности ТВС на образование БП проведена и при горении в среднем стехиометрической смеси ($\alpha_\Sigma = 1,0$). Из рис. 4.34 видно, что для предварительно подготовленной (гомогенной) смеси при $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0$, $\langle C_{БП} \rangle$ не превышает уровня фона (как и ранее, за уровень фона принято значение ПДК_{БП} = 0,15 мкг/м³ для воздуха рабочей зоны). Перепуск через второй контур чистого топлива до 10% от суммарного расхода приводит к росту выхода БП более чем на порядок (до 2 мкг/м³). Максимальное значение $\langle C_{БП} \rangle_{\max} = 3$ мкг/м³ наблюдается при $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) \approx 0,2$. В дальнейшем концентрация БП в продуктах сгорания падает, что, как и в предыдущем случае, может быть связано с процессами выгорания этого канцерогенного ПАУ ($\alpha_1 > 1$). Однако абсолютный уровень $\langle C_{БП} \rangle$ для $\alpha_\Sigma = 1,0$ на два порядка ниже, чем при $\alpha_\Sigma = 0,53$ при любом уровне начальной неоднородности ТВС.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что начальная неоднородность топливовоздушной смеси является важнейшим фактором, определяющим образование БП в камере сгорания для заданного среднего состава смеси. Гомогенизация ТВС позволяет существенно снизить уровень концентрации БП. Обеднение смеси (т.е. увеличение

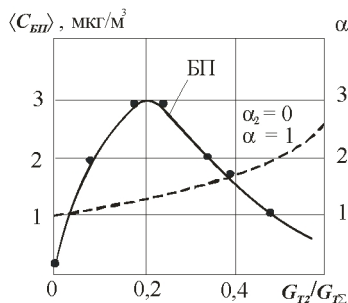


Рис. 4.34. Влияние $G_{T2}/G_{T\Sigma}$ на концентрацию БП и α_1 для $\alpha_\Sigma = 0,53$ (топливо- C_3H_4 ; $\tau_{II} = 30$ мс)

среднего значения коэффициента избытка воздуха) приводит к снижению фактического уровня выбросов БП даже при наличии высокой начальной неоднородности.

4.2.5. Исследование закономерностей выгорания бенз(а)пирена в модельных условиях

Концентрация БП в выхлопных газах топливосжигающих устройств определяется как интенсивностью его образования в переобогащенных зонах, так и процессами выгорания этого вещества при наличии свободного кислорода. Поэтому для разработки методов борьбы с выбросами канцерогенов необходимо выполнить теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов окисления (выгорания) БП.

На момент начала работ были известны результаты подобных работ для процесса окисления алифатических углеводородов в турбулентном диффузионном горении. Так, в работе [33] было показано, что если интегральный масштаб турбулентности много больше толщины зоны химических реакций, то влияние химической кинетики на турбулентное диффузионное горение двух предварительно не перемешанных реагентов (окислитель и топливо) можно исследовать на базе решения краевой задачи:

$$N \frac{d^2 Y}{dz^2} + F(Y) = 0 \quad (0 < z < 1), \quad (4.1)$$

$$Y(0) = Y^O, \quad Y(1) = Y^T,$$

где $Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix}$ – вектор концентраций (массовых долей) веществ, участвующих в химических реакциях;

$F(Y) = \begin{bmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_N \end{bmatrix}$ – источниковый член, обусловленный протеканием химических реакций;

z – восстановленная концентрация топлива; Y^O и Y^T – векторы концентраций для окислителя и топлива; $N = D|\nabla z|^2$ – скалярная диссипация; D – коэффициент молекулярной диффузии.

При этом полагается, что источниковый член для энтальпии равен нулю, и распределение полной энтальпии по z носит линейный характер. По [33], решение краевой задачи (4.1), описывающее процесс горения, существует лишь при $0 < N < N_k$, где N_k - критическое значение скалярной диссипации.

На основании вышесказанного для диффузионного горения пропана (C_3H_8) в воздухе было выполнено численное решение задачи (4.1) во всем диапазоне возможных значений N . При этом для решения уравнений химической кинетики использовалась методика [68], а используемая в расчетах кинетическая схема основывалась на данных [70] и включала 71 химическую реакцию для 25 веществ.

Расчеты показали, что хотя отдельные углеводороды имеют достаточно сложные зависимости от z , суммарная массовая доля всех алифатических углеводородов, выраженная через эквивалентную концентрацию пропана (y_f), подчиняется достаточно простому закону. На рис. 4.35 приведены результаты расчета $y_f(z)$ для различных значений N . Как видно из рис. 4.36, изменение скалярной диссипации в широком диапазоне ($0,005 \dots N_k$) не оказывает существенного влияния на распределение $y_f(z)$. В условиях принятой кинетической схемы $N_k \approx 50 \text{ c}^{-1}$.

Приведенная на рис. 4.35 зависимость $y_f(z)$ говорит о том, что процесс окисления алифатических углеводородов происходит в очень узкой зоне – практически на изоскалярной поверхности $z_R \approx z_S$, где z_S – стехиометрическая восстановленная концентрация топлива (для пропана $z_S = 0,06$). А в зоне $z_R < z < 1$ протекают процессы пиролиза и диффузии. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [10].

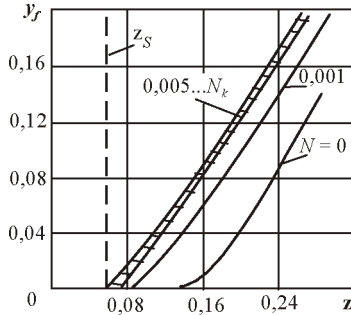


Рис.4.35. Зависимость y_f от восстановлен-
ной концентрации топлива для различ-
ных значений скалярной диссипации

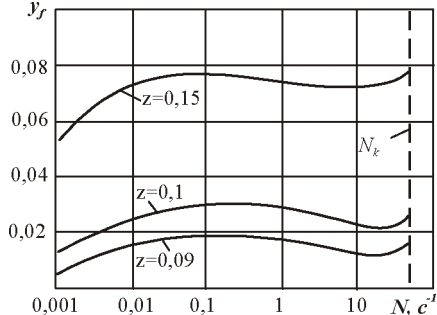


Рис. 4.36. Зависимость y_f от величины
скалярной диссипации при различных
значениях z

лиз в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия достоверных данных о константах скоростей химических реакций. Однако, исходя из общих представлений об окислении углеводородных соединений, можно предположить, что процесс окисления ПАУ при диффузионном горении будет происходить аналогично, т.е. на изоскалярных поверхностях z_R . При этом, если не рассматривать процессы, связанные с изменением концентрации ПАУ в отсутствие кислорода (синтез ПАУ, поглощение сажей), то распределение концентрации ПАУ ($y_{ПАУ}$) по z будет подобно распределению $y_f(z)$:

$$y_{ПАУ}(z) = \frac{y_{ПАУ}^T}{y_f^T} \cdot y_f(z),$$

где $y_{ПАУ}^T$ и y_f^T – массовые доли ПАУ и углеводородов в топливе.

Таким образом, при любой функции плотности распределения вероятности $P(z)$ для осредненных концентраций $\langle y_{ПАУ} \rangle$ и $\langle y_f \rangle$ справедливо соотношение:

$$\langle y_{ПАУ} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y_{ПАУ}(z) P(z) dz = \frac{y_{ПАУ}^T}{y_f^T} \int_{-\infty}^{\infty} y_f(z) P(z) dz = \frac{y_{ПАУ}^T}{y_f^T} \langle y_f \rangle,$$

из которого следует:

$$\frac{\langle y_{ПАУ} \rangle}{\langle y_f \rangle} = \frac{y_{ПАУ}^T}{y_f^T} = K,$$

где константа K определяется начальными уровнями ПАУ ($y_{ПАУ}^T$) и алифатических углеводородов (y_f^T) в веществе топлива.

Для проверки данной гипотезы необходимо иметь стабильный источник ПАУ и организовать их выгорание в составе богатой ТВС при турбулентном смешении с воздухом. Процессы синтеза ПАУ при этом должны быть завершены.

Такие условия могут быть реализованы при двухстадийной схеме сжигания алифатических углеводородов (в нашем случае C_3H_8), когда на первом этапе организуется горение ТВС с $\alpha_0 = 0,5$ и временем пребывания порядка $\tau_{II} = 30$ мс. Выбор $\alpha_0 = 0,5$ обусловлен необходимостью устойчивой стабилизации пламени и достижения достаточно высоких концентраций алифатических углеводородов и ПАУ. При этом максимальные для данного α_0 концентрации ПАУ достигаются при отдельной подаче топлива и воздуха в камеру сгорания, т.е. диффузионном горении. На втором этапе происходит окисление продуктов неполного сгорания (в том числе алифатических углеводородов и ПАУ) в условиях турбулентного диффузионного факела.

Экспериментальная установка (рис. 4.37) представляла собой прямоточную цилиндрическую камеру сгорания (диаметром 57 мм и длиной 5 калибров), в выходном сечении которой установлено сужающееся сопло ($d_0 = 28$ мм). В данной серии опытов использовалась модельная камера сгорания с двухконтурным подводом ТВС, схема которой приведена на рис. 4.29 и описана в параграфе 4.2.4. Камера сгорания по существу являлась генератором БП (и других ПАУ). Для получения различных начальных уровней $C_{БП}$ (на срезе сопла) конструкция установки предусматривала возможность сжигания как предварительно подготовленной (гомогенной) ТВС (режим Г), так и диффузионного горения пропана в объеме КС (режим Д).

В первом случае через все отверстия стабилизирующей решетки подавалась гомогенная ТВС, а во втором – через дополнительные 9 отверстий подавался пропан, а через основные отверстия – воздух. В обоих случаях (режимы Г и Д) среднemasсовое значение коэффициента избытка воздуха и скорость истечения из сопла оставались постоянными: $\alpha_0 = 0,5$; $u_0 = 20$ м/с. Экспериментальное определение $\langle y_f \rangle$ и $\langle y_{БП} \rangle$ показало, что поля концентраций этих веществ на срезе сопла равномерные.

При догорании БП в условиях диффузионного факела (т.е. при истечении продуктов неполного сгорания через сопло вертикально вверх в затопленное пространство воздуха) были измерены величины $\langle y_f \rangle$ и $\langle y_{БП} \rangle$ вдоль оси факела и по его радиусу в сечениях $x = 2,5 d_0$ и $5 d_0$ (рис. 4.38, 4.39). Видно, что суммарные углеводороды ($\langle y_f \rangle$) и БП ($\langle y_{БП} \rangle$) интенсивно выгорают вдоль оси и по радиусу факела. При этом данные по $\langle y_f \rangle$ и $\langle \alpha \rangle$, полученные для режимов Г и Д вдоль оси факела, хорошо обобщаются (рис. 4.38,а). Это говорит об одинаковых условиях смешения и горения для этих двух вариантов.

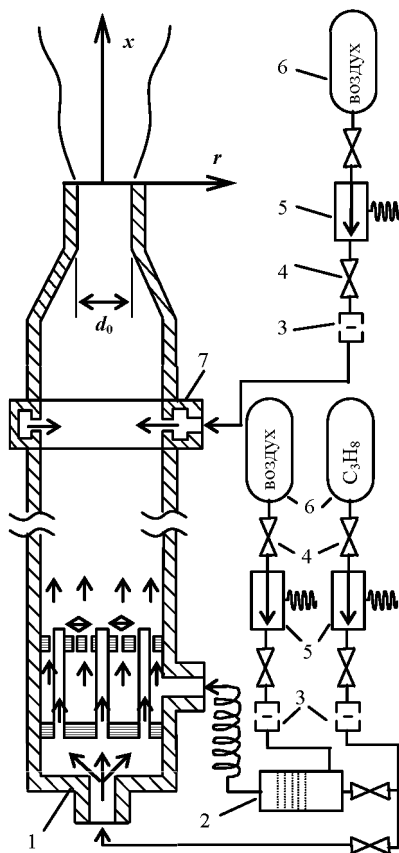


Рис. 4.37. Схема модельной установки для изучения выгорания бенз(а)пирена: 1 – камера сгорания; 2 – смеситель; 3 – мерная шайба; 4 – вентиль; 5 – редуктор; 6 – баллоны с C_6H_6 и воздухом; 7 – коллектор для дувла вторичного воздуха

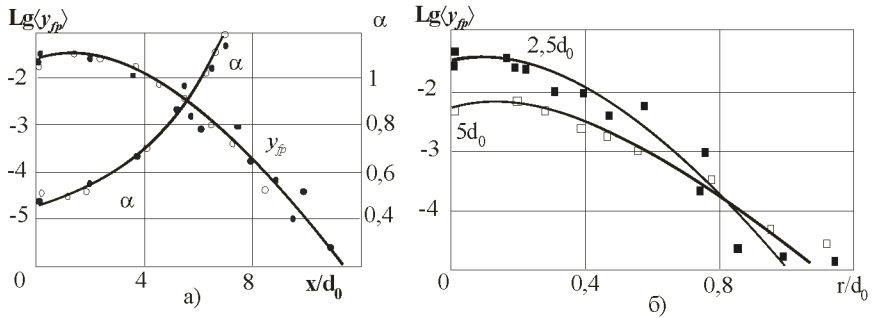


Рис. 4.38. Изменение массовых долей несгоревших углеводородов y_p и состава смеси (α) ($\alpha_0=0,5$):
 а) - по оси факела; б) - по радиусу диффузионного факела; \circ - однородный случай;
 \bullet , \blacksquare , \square - диффузионный случай.

Для выгорания БП имеет место иная картина (рис. 4.39). Начальный уровень концентрации БП в значительной степени зависит от условий образования этого ПАУ в камере сгорания. Так для режима Д (при диффузионном горении пропана в КС) величина $\langle y_{БП} \rangle$ на срезе сопла на порядок выше, чем для режима Г (при горении однородной ТВС). Причем эта разница сохраняется на всем протяжении факела (в диапазоне $x/d_0 = 0 \dots 8$), хотя кривые изменяются эквидистантно (рис. 4.39,а). Полученные данные по выгоранию БП удобно представлять в виде относительной концентрации $\langle y_{БП} \rangle / \langle z \rangle$. Это позволяет анализировать экспериментальные результаты, исключая влияние подмешивания воздуха по длине факела и, соответствен-

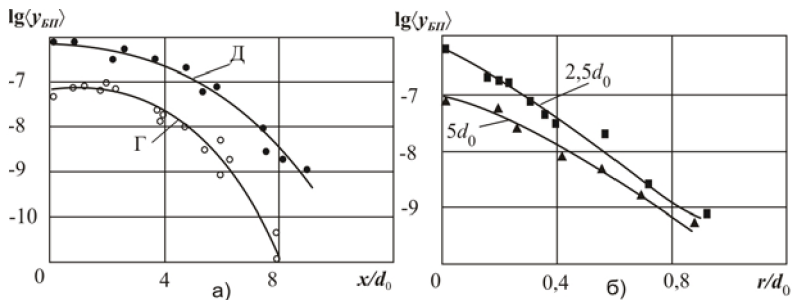


Рис. 4.39. Изменение массовых долей БП:
 а) - по оси факела: \circ - однородный случай (Г), \bullet - диффузионный случай (Д);
 б) - по радиусу факела: \blacksquare , \blacktriangle - диффузионный случай (Д)

но,
 сни
 же
 ние
 $\langle y_{БП} \rangle$
 тол
 ько
 за
 счет

диффузионных процессов.

Из рис. 4.40 видно, что относительная концентрация БП уменьшается почти на 3 порядка при выгорании ТВС вдоль оси факела на расстоянии от среза сопла $x/d_0 = 0 \dots 8$, что соответствует увеличению коэффициента избытка воздуха $\langle \alpha \rangle$ от 0,5 до 1,5. Изменение величины $\langle y_{БП} \rangle / \langle z \rangle$ по длине факела, может происходить не только за счет выгорания БП, но и в результате образования данного ПАУ из более легких ПАУ и алифатических углеводородов, или наоборот, расщепления БП на образование более тяжелых ПАУ. Для проверки возможного изменения $\langle y_{БП} \rangle / \langle z \rangle$ вследствие этих причин был поставлен следующий опыт. На сопло камеры сгорания герметично устанавливалась кварцевая труба (длиной 0,3 м с внутренним диаметром 28 мм, т.е. соответствующим диаметру сопла), что исключало возможность подмешивания воздуха к продуктам сгорания, вытекающим из сопла, и, следовательно, выгорания БП в трубе. Эксперименты показали, что в этом случае величина $\langle y_{БП} \rangle / \langle z \rangle$ в трубе практически не изменяется. Следовательно, резкое падение относительной концентрации БП вдоль оси факела (рис. 4.40) обусловлено только интенсивным выгоранием этого углеводорода.

Полученные экспериментальные данные по выгоранию алифатических углеводородов и БП вдоль оси факела и по его радиусу (для обоих режимов – Г и Д) были обработаны в виде зависимостей $\langle y_{БП} \rangle / \langle y_f \rangle = f(\langle y_f \rangle)$. Из рис. 4.41 видно, что в любой точке факела отношение $\langle y_{БП} \rangle / \langle y_f \rangle$ с учетом погрешности измерения остается постоянным. Это позволяет сделать заключение об аналогии механизмов окисления алифатических углеводородов и также других ПАУ) на изоскалярных поверхностях z_R (близких к стехиометрическим z_S). Следовательно, процессы выгорания ПАУ можно описывать в рамках моделей турбулентного смешения без влияния химической кинетики.

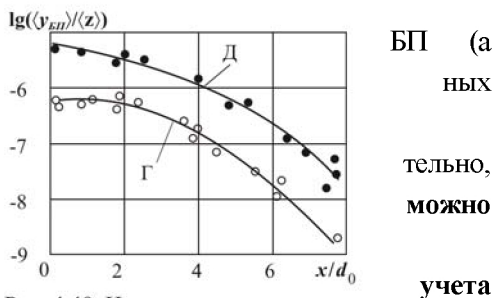


Рис. 4.40. Изменение относительной концентрации БП

Так как выгорание БП в факеле осуществлялось за сравнительно длительное время пребывания $\tau_{II} \approx 15$ мс ($x/d_0 = 0 \dots 8$), был поставлен специальный эксперимент, позволяющий сократить τ_{II} примерно на порядок. Для этого перед соплом модели устанавливался коллектор для вдува вторичного воздуха (см. рис. 4.37). Расположение отверстий и их диаметр подбирались из условия максимальной турбулизации потока и обеспечения равномерности смешения по сечению камеры. Начальный уровень коэффициента избытка воздуха оставался прежним, $\alpha_0 = 0,5$. При подводе вторичного воздуха суммарное значение α составляло $\alpha_x = 1,2$. Измерения

для режимов (Г и Д) показали (рис. 4.42), что за время $\tau_{II} \approx 1 \dots 2$ мс относительная концентрация БП ($\langle y_{БП} \rangle / \langle z \rangle$) падает приблизительно на 2 порядка. Таким образом, существенное сокращение времени смешения не привело к проявлению кинетического фактора в процессе выгорания БП.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод об аналогии механизмов окисления алифатических углеводородов и ПАУ (на примере БП) на изоскалярных поверхностях z_R (близких к стехиометрическим — z_S), т.е. процессы выгорания БП можно описывать в рамках моделей турбулентного сме-

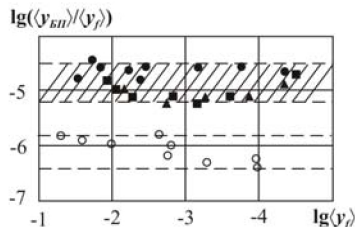


Рис. 4.41. Обобщение результатов исследования:
по оси факела: \circ - режим Г, \bullet - режим Д;
по радиусу факела (режим Д):
 \blacksquare - $x=2,5d_0$, \blacktriangle - $x=5d_0$

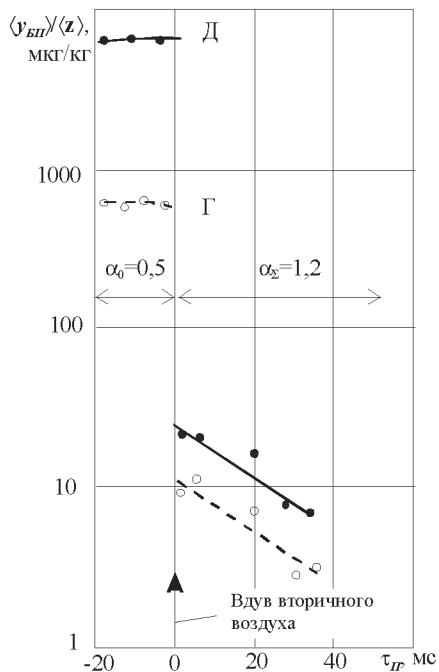


Рис. 4.42. Выгорание БП в модельной камере сгорания при подаче вторичного воздуха ($\alpha_0 = 0,5$, $\alpha_x = 1,2$)

шения без учета влияния химической кинетики.

Вопросы к главе

1. Какие представления существуют о механизмах образования БП?
2. Какова общая схема установки для исследования турбулентного диффузионного факела?
3. Какие основные результаты были получены при исследовании турбулентного диффузионного факела?
4. Как осуществлялась подготовка топливовоздушной смеси в экспериментах с сжиганием предварительно подготовленной топливовоздушной смеси?
5. Какие факторы определяют образование БП при горении предварительно подготовленных топливовоздушных смесей?
6. Как влияет химический состав углеводородного топлива на образование БП?
7. Какие углеводороды при сжигании наиболее склонны к образованию БП?
8. Как начальная неоднородность топливовоздушной смеси влияет на образование БП?

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И ВЫГОРАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ДВИГАТЕЛЯХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ УГЛЕВОДОРОДНОЕ ТОПЛИВО

5.1. Выброс канцерогенных ПАУ с отработавшими газами ГТД при использовании жидких и газообразных топлив

При разработке путей решения проблемы канцерогенных выбросов продуктов сгорания углеводородных топлив необходимы достоверные данные как о величине этих выбросов, так и особенностях их образования в различных натуральных объектах. Поэтому после разработки качественно новой методики отбора проб на БП, в Куйбышевском авиационном институте параллельно с модельными исследованиями осуществлялись отборы проб и на натуральных двигателях транспорта и энергетических установок. В рамках работ с отдельными КБ и в целях изучения рассматриваемой проблемы были получены характеристики выброса БП для шести двигателей, четыре из которых (ТРДД-1, ТРДД-2, ТВАД-1 и ТВД) являются авиационными ГТД, а ТВАД-2 и ТВАД-3 – модификации авиационного ТВД для работы в наземных условиях на природном газе. Кроме того, на двигателе ТРДД-1 были проведены большие работы по определению спектрального состава ПАУ в отработавших газах.

Результаты определения выброса БП и других вредных веществ с отработавшими газами авиационных ГТД представлены на рис. 5.1 (топливо – керосин марки РТ). Видно, что выброс БП авиационными двигателями во всем диапазоне режимов работы составляет $EI_{БП} = 20 \dots 350$ мкг/кг топлива. Несмотря на различные абсолютные значения $EI_{БП}$, для всех обследованных двигателей наблюдаются общие закономерности: увеличение режима работы приводит к монотонному снижению величины $EI_{БП}$ (рис. 5.2), выброс БП коррелирует с выбросами несгоревших углеводородов (НС) и оксида углерода (СО), между $EI_{БП}$ и дымностью выхлопа (SN) имеет место отрицательная корреляционная связь (табл. 5.1).

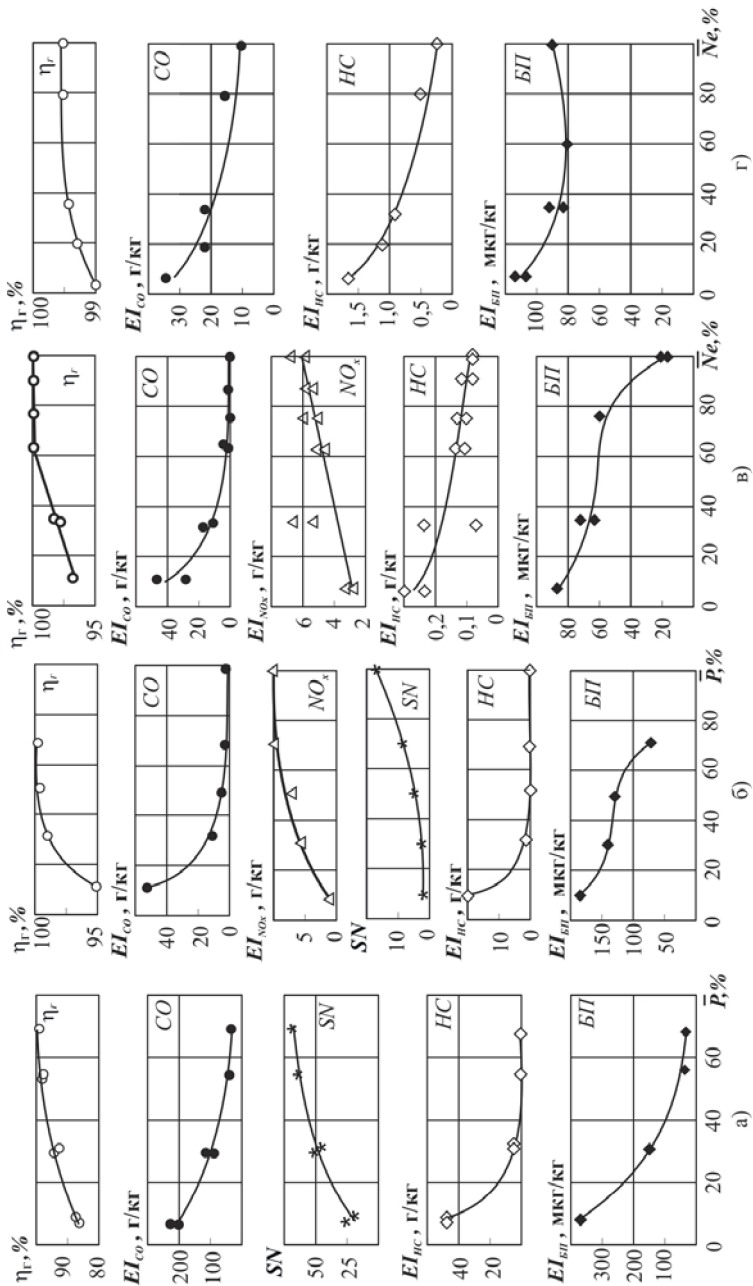


Рис. 5.1. Изменение полноты сгорания (η_r), числа дымности (SN) и выбросов вредных веществ ($CO, NO_x, HC, BП$) по режиму работы двигателя: а) ТРДД-1, б) ТРДД-2, в) ТВД, г) ТВАД-1

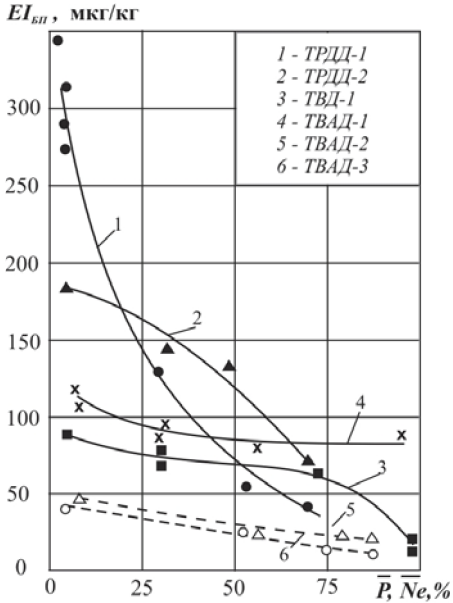


Рис. 5.2. Изменение выброса БП по режиму работы двигателей:
1, 2, 3, 4 - керосин; 5, 6 - природный газ

В предыдущих главах было показано, что уровень выброса БП определяется двумя конкурирующими процессами: интенсивностью образования БП в первичной зоне камеры сгорания и эффективностью его выгорания во вторичной зоне.

Так как каждая из камер сгорания (КС) испытанных двигателей имеет свои особенности организации рабочего процесса, то закономерно, что и абсолютные значения $EI_{БП}$ у всех двигателей будут разными даже при одинаковом уровне полноты сгорания топлива (η_{Γ}). При увеличении режима работы происходит непрерывное обогащение смеси в первичной зоне и увеличение доли топлива, находяще-

гося в переобогащенных микрообъемах, что ведет к интенсификации процессов образования БП (и других ПАУ) и сажи. Одновременно возрастает уровень температуры в КС и, что по-видимому самое главное, уменьшается объем пристеночного холодного слоя, в котором происходит «замораживание» продуктов неполного сгорания и БП.

Таблица 5.1. Коэффициенты парной корреляции между выбросами БП и других токсичных веществ, а также η_{Γ} и дымностью выхлопа (SN)

Двигатель	Топливо	$K_{БП-HC}$	$K_{БП-CO}$	$K_{БП-NOx}$	$K_{БП-SV}$	$K_{БП-\eta_{\Gamma}}$
ТРДД-1	Керосин	0,974	0,999	-0,999	-0,957	-0,999
ТРДД-2	- и -	0,707	0,747	-0,902	-0,970	-0,696
ТВД	- и -	0,683	0,755	-0,766	-	-0,728
ТВАД-1	- и -	0,678	0,471	-0,665	-	-0,336
ТВАД-2	Природный газ	0,965	0,827	-0,649	-	-0,917
ТВАД-3	- и -	0,963	0,946	-0,723	-	-0,960

Так как кинетика окисления БП быстрая и его выгорание определяется, как и для легких углеводородов, диффузионными процессами, этот фактор

оказывается превалирующим. В результате с ростом режима работы двигателя величина $EI_{БП}$ снижается. Выгорание сажи определяется кинетикой гетерогенных реакций [51] и требует существенно большего времени, чем окисление БП и несгоревших углеводородов (НС). Поэтому значительная часть сажи, образовавшейся в первичной зоне, не успевает окислиться и увеличение режима работы сопровождается ростом числа дымности. Таким образом, отрицательная корреляция между $EI_{БП}$ и SN объясняется различиями в механизмах выгорания БП и сажи.

Полученные результаты также показывают, что авиационным ГТД присущи высокие уровни удельного выброса БП, что связано с диффузионным характером горения гетерогенной смеси и очень малыми временами пребывания рабочего тела в КС.

Для полной оценки загрязнения окружающей среды выбросами ГТД необходимо знать спектральный состав ПАУ в продуктах сгорания и степень корреляции выброса отдельных ПАУ с выбросом БП при изменении режима работы двигателя. Для изучения этих вопросов проводилось испытание ТРДД-1. Отбор проб продуктов сгорания осуществлялся методом, описанным выше, а анализ проб продуктов сгорания на БП выполнялся спектрально-флуоресцентным методом (без предварительного хроматографирования) при температуре жидкого азота на спектрометре ДФС-24.

Анализ проб на спектр ПАУ проводил ВОНЦ АМН СССР на люминесцентном спектрометре Hitachi F 2000 с предварительным тонкослойным хроматографированием (ТСХ) экстракта пробы. Там же проводился анализ проб на БП на приборе ДФС-12 по той же методике, что и в СГАУ, но с предварительным ТСХ экстракта пробы.

Были выполнены две серии экспериментов [47]. В первой пробы продуктов сгорания отбирались на трех режимах работы двигателя. Объем газов, отобранных в одной пробе, составлял $V_{II} = 0,02 \text{ м}^3$. В пробах этой серии были идентифицированы 10 ПАУ, причем четыре из них удалось обнаружить только на режиме малого газа. Небольшое количество идентифицированных ПАУ объясняется недостаточной для проведения анализа концентрацией некоторых из них в продуктах сгорания. Из-за того, что

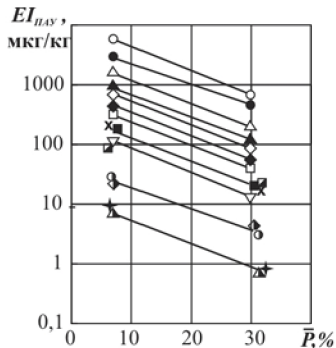


Рис. 5.3. Изменение выбросов ПАУ по режиму работы двигателя ТРДД-1

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| ○ - хризен | ✕ - бенз(к)флуорантен |
| ● - флуорантен | ▽ - коронен |
| △ - пирен | ■ - дибенз(а,с)антрацен |
| ▲ - бенз(б)флуорантен | ○ - дибенз(а,н)антрацен |
| ◇ - бензперилен | ○ - перилен |
| ◆ - бенз(а)антрацен | + - дибенз(а,н)пирен |
| □ - бенз(а)пирен | △ - дибенз(а,и)пирен |
| ■ - бенз(е)пирен | |

мах проб продуктов сгорания были идентифицированы все 15 ПАУ (рис. 5.3), концентрацию которых рекомендует определять Всемирная организация здравоохранения [27].

Таким образом, выполненное исследование показало, что в выхлопных газах авиационного ГТД содержится широкий спектр ПАУ, обладающих канцерогенной и (или) мутагенной активностью. Зависимости изменения удельных выбросов отдельных ПАУ в продуктах сгорания от режима работы двигателя имеют одинаковую тенденцию (уменьшаются при увеличении тяги двигателя) и в первом приближении соответствуют изменению выброса БП. Самым важным выводом проведенной работы можно считать тот факт, что **выброс БП ГТД в зависимости от изменения режима работы хорошо коррелирует с выбросами других ПАУ.** Это позволяет разрабатывать методы борьбы с ПАУ, оценивая их эффективность по результатам анализа на БП, что в значительной мере экономит время и материальные затраты на эксперимент.

Отметим, что анализ проб продуктов сгорания на БП с помощью спектрально-флуоресцентного метода при температуре жидкого азота, выпол-

значительно увеличить объем продуктов сгорания, прокачиваемых через систему отбора в одной пробе, было невозможно по техническим причинам, во второй серии экспериментов был использован метод объединения проб. На двух режимах работы двигателя было последовательно отобрано по пять проб, экстракты которых впоследствии были объединены. В результате объемы объединенных проб составили: $V_{II} = 0,33 \text{ м}^3$ – для режима с относительной тягой $\bar{P} = 8\%$ и $V_{II} = 0,5 \text{ м}^3$ – для режима $\bar{P} = 30\%$. В таких объе-

няемый в различных лабораториях и при различных способах подготовки проб к анализу, дает хорошо согласующиеся результаты – в нашем случае (при анализе в СГАУ и ВОНЦ АМН СССР) расхождение составило менее 15%. Это подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что при анализе проб продуктов сгорания можно не проводить предварительного тонкослойного хроматографирования экстракта пробы, снижая тем самым трудоемкость подготовки пробы к анализу.

В настоящее время сжиженный природный газ широко используется в конверсированных авиационных двигателях, использующихся для работы в наземных условиях в качестве силовых приводов различных энергоузлов. В этой связи представляет интерес изучение выбросов БП такими двигателями [40].

В качестве объекта испытаний были выбраны турбовальные двигатели (ТВАД-2 и ТВАД-3), являющиеся модификациями авиационного ТВД и используемые в наземных условиях для привода нагнетателей. Результаты испытаний базового ТВД на керосине приведены на рис. 5.1. При конверсии ТВД в наземном варианте была установлена свободная турбина, конструкция же КС осталась без изменений, за исключением замены жидкостных центробежных форсунок на струйные многосопловые газовые форсунки. ТВАД-3 отличается от ТВАД-2 лишь небольшой доработкой первого соплового аппарата турбины и форсирован по мощности за счет увеличения T_T^* примерно на 100°C (на максимальном режиме величина коэффициента избытка воздуха α снижена с 6,3 до 5,3). Двигатели испытывались на природном газе, более 96% которого по объему составлял метан. Результаты испытаний представлены на рис. 5.4 и 5.5.

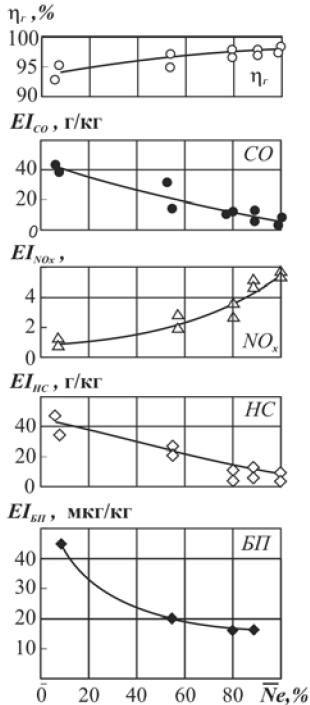


Рис. 5.4. Изменение полноты сгорания (η_r), и выбросов вредных веществ (CO , NO_x , HC , BP) по режиму работы двигателя ТВАД-2

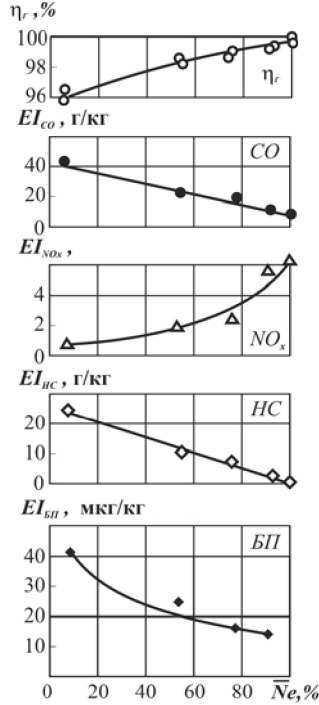


Рис. 5.5. Изменение полноты сгорания (η_r), и выбросов вредных веществ (CO , NO_x , HC , BP) по режиму работы двигателя ТВАД-3

Видно, что при работе двигателей на природном газе характеристики выброса БП имеют вид, типичный для авиационного ГТД – величина EI_{BP} монотонно падает с ростом режима работы двигателя. Выброс БП с отработавшими газами ТВАД-3 несколько ниже, чем у ТВАД-2, что связано с более высоким уровнем η_r этой модификации. В обоих случаях имеет место прямая корреляция между выбросом БП и выбросами HC и CO и, соответственно, отрицательная корреляция EI_{BP} и η_r (см. табл. 5.1).

Интересно сопоставить полученные данные с результатами испытаний ТВД (рис. 5.1,в), имеющего ту же самую КС, но при использовании в качестве топлива керосина. Двигатель, работающий на керосине, имеет значительно более высокий уровень η_r , и тем не менее величина EI_{BP} для него в 2...4 раза

выше, чем для ТВАД, работающих на природном газе. И лишь на максимальном режиме работы ТВД, при $\eta_{\Gamma} = 99,995\%$, величина $EI_{БП}^{ТВД}$ снижается до уровня $EI_{БП}^{ТВАД}$.

Таким образом, использование газообразного топлива приводит к значительному снижению выброса БП с отработавшими газами ГТД. Это обусловлено прежде всего тем, что при сжигании однофазной ТВС (при отсутствии капель топлива) снижается концентрация БП в «холодных» пристенных зонах КС, где окислительные реакции заморожены. В случае сжигания двухфазной смеси сравнительно большое количество БП попадает в эти зоны вместе с крупными каплями топлива, сепарирующимися на периферию камеры. Определенное влияние на величину $EI_{БП}$ оказывает и род топлива – в природном газе отсутствует ароматика и значительно больше массовая доля водорода. Однако в условиях диффузионного горения влияние химсостава топлива, на наш взгляд, является фактором второго порядка. Это предположение косвенно подтверждается результатами испытаний ДВС (приведены ниже), которые показывают, что при сжигании бензина с большим содержанием ароматики (до 40% масс) можно получить очень низкий уровень выброса БП $EI_{БП} = 3 \dots 5$ мкг/кг за счет качественной предварительной подготовки ТВС.

Наличие достоверных данных о выбросе БП, наряду с данными о выбросе HC , CO и NO_x , позволяют оценить относительный вклад каждого из этих веществ в приведенную условную суммарную «вредность» выхлопа EI_{Σ}^p на различных режимах работы ГТД. Величина EI_{Σ}^p учитывает как абсолютные значения выброса вредных веществ, так и степень их опасности, последняя обычно [26] определяется путем сравнения ПДК каждого вещества с ПДК $_{CO}$:

$$EI_{\Sigma}^p = \sum_{i=1}^n K_i \cdot EI_i, \quad (5.1)$$

где $K_i = ПДК_{CO} / ПДК_i$.

При оценке вредности выхлопа для воздуха рабочей зоны (при использовании ПДК $_i$ рабочей зоны) выражение (5.1) приобретает вид:

$$EI_{\Sigma}^p = EI_{CO} + 0,067 \cdot EI_{HC} + 4 \cdot EI_{NOx} + 1,33 \cdot 10^5 \cdot EI_{БП} . \quad (5.2)$$

Приведенное выражение наглядно иллюстрирует относительную вредность каждого составляющего и, в частности, показывает, что даже микродозы БП, содержащегося в отработавших газах, могут представлять значительную угрозу для здоровья людей.

Относительный вклад каждого вещества в суммарную «вредность» выхлопа оценивается с помощью выражения:

$$\overline{EI}_i^p = K_i \cdot \frac{EI_i}{EI_{\Sigma}^p} \cdot 100 \quad [\%]. \quad (5.3)$$

Результаты такой оценки, проведенной для ряда двигателей (рис. 5.6), показывают, что относительный вклад БП (без учета других канцерогенных ПАУ) в общую вредность выхлопа ГТД на низких и средних режимах работы составляет 20...40%. Это подтверждает актуальность проблемы снижения выброса БП (и других канцерогенных веществ) с отработавшими газами авиационных двигателей.

5.2. Исследование процессов образования и

выгорания бенз(а)пирена в камерах сгорания ГТД

Уровень $C_{БП}$ на выходе их КС определяется двумя конкурирующими процессами: интенсивностью образования БП в первичной зоне камеры и эффективностью его выгорания во вторичной зоне. В этой связи представляет интерес вопрос о том, как мероприятия, реализуемые для улучшения тех или иных характеристик камеры в ходе ее доводки, влияют на выброс БП. Определенный опыт в этом направлении был получен при проведении доводочных работ на полноразмерной камере сгорания.

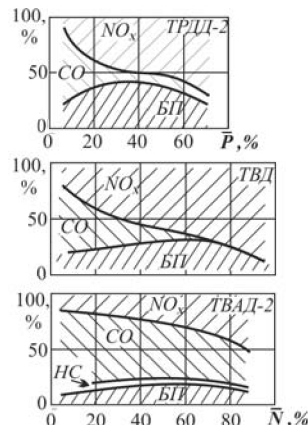


Рис. 5.6. Изменение относительного вклада вредных веществ в общую вредность выхлопа по режиму работы ГТД

При испытаниях кольцевой восьмигорелочной КС малоразмерного ТРД была обнаружена высокая радиальная и окружная неоднородность температурного поля. Анализ возможных причин таких неудовлетворительных характеристик выявил нерациональное распределение воздуха, поступающего в КС: в первичную зону поступало 30% воздуха, во внутренний смеситель – 20% и в наружный смеситель – 50%.

С целью снижения неоднородности поля температур и повышения полноты сгорания в модифицированном варианте КС распределение воздуха было изменено (за счет уменьшения размера отверстий наружного смесителя) следующим образом: 50% – в первичную зону и по 25% – в наружный и внутренний смесители.

Испытания проводились на огневом стенде, снабженном электрическим подогревателем воздуха. Во время всего цикла испытаний температура воздуха на входе в камеру сгорания поддерживалась на уровне 423 ± 5 К, скорость воздуха на входе в камеру составляла $\lambda_K = 0,25$, давление в камере равнялось 90...92 кПа, режим работы КС изменялся только за счет варьирования расхода топлива G_T .

Перераспределение воздуха в модифицированном варианте камеры позволило уменьшить радиальную неравномерность поля температур на выходе из камеры с 12 до 6% и окружную неравномерность – с 33...35% до 18...20% при одновременном увеличении среднemasсовой температуры на 10...15 К. Неполнота сгорания уменьшилась на 10...20%. Выброс БП снизился в 2...5 раз. Примерно такими же цифрами характеризуется снижение выброса несгоревших углеводородов. На 10...20% уменьшилось содержание в продуктах сгорания оксида углерода (рис. 5.7).

Комплексное улучшение характеристик камеры сгорания было достигнуто путем интенсификации процессов в первичной зоне камеры с одновременным выравниванием глубины проникновения струй воздуха, поступающего в камеру через наружные и внутренние отверстия смесителя. При этом глубина проникновения струй вторичного воздуха достигла оптимальной величины, примерно равной половине высоты жаровой трубы [15].

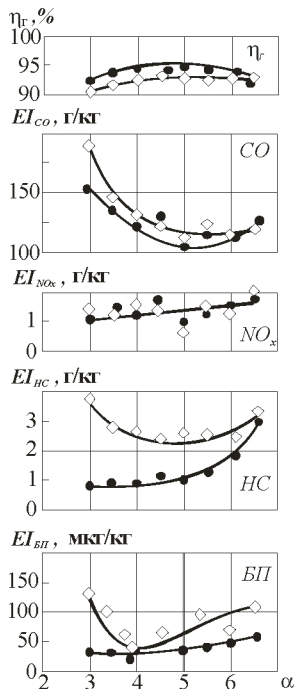


Рис. 5.7. Результаты испытаний кольцевой камеры сгорания

$\lambda_K = 0,25, T_K^* = 423 \text{ K}$

◇ - базовый вариант

● - модифицированный вариант КС

основной источник появления локальной неоднородности концентрации топлива в первичной зоне КС. Кроме того, крупные капли топлива могут сепарироваться на периферию камеры [37, 51] в зону холодного пристенка, где окислительные реакции «заморожены» и образовавшийся при диффузионном горении капель БП имеет мало шансов окислиться. Авторами работы [51] показано, что именно попадание топлива на периферию КС (в бедную область зоны горения) является главным источником появления больших количеств несгоревших углеводородов в выхлопе ГТД. Можно с достаточным основанием предположить, что данный вывод справедлив и в отношении БП. Низкое качество распыливания топлива, по-видимому, является основной причиной того, что максимальный выброс БП с отработавшими газами ГТД всегда имеет место на режиме ма-

Таким образом, путем рациональной организации рабочего процесса в камере сгорания, наряду с улучшением ее основных характеристик, можно добиться существенного снижения выброса БП. Отметим, что в данном случае снижение $EI_{БП}$ было достигнуто, в основном, за счет обеднения первичной зоны (поскольку выброс БП снизился в 2...5 раз, а недожог ($1 - \eta_r$) уменьшился только в 1,1...1,2 раза).

При изучении фундаментальных закономерностей процесса образования БП было установлено, что одним из главных факторов, определяющих интенсивность синтеза БП, является неоднородность топливоздушнoй смеси в зоне горения. В связи с этим важную роль приобретают процессы распыливания и распределения жидкого топлива, т.к. испаряющиеся капли топлива –

лого газа (см. рис. 5.2.). Увеличение режима работы двигателя, сопровождающееся улучшением качества смесеобразования, приводит к монотонному снижению $EI_{БП}$.

Еще большее влияние на величину $EI_{БП}$ процессы распыливания и распределения топлива приобретают при переводе двигателей на дизельное топливо (в связи с широкой конверсией авиационных ГТД для работы в наземных условиях в качестве различных энергоузлов). В этом случае (при неизменной конструкции фронтального устройства) можно ожидать повышенный выброс БП за счет ухудшения качества смесеобразования (снижается дисперсность распыливания и увеличивается время испарения капель [37]). Определенный вклад в увеличение $EI_{БП}$ возможен и за счет большего содержания ароматики в дизтопливе. Результаты сравнительных испытаний трубчатой КС (рис. 5.8) на авиационном керосине и дизтопливе подтверждают это предположение (рис. 5.9). При этом наибольшее различие величин $EI_{БП}$ при использовании разных топлив наблюдается на режиме малого газа. С увеличением режима работы это различие непрерывно снижается и полностью нивелируется на расчетном (по α) режиме. Для оценки возможности снижения выброса БП за счет улучшения качества распыливания топлива был использован высоконапорный пневматический распыл. На режиме малого газа через второй контур центробежной топливной форсунки подавался сжатый воздух, изменение расхода G_B которого ($G_B/G_T = 0 \dots 0,45$; $G_T = \text{const}$) позволяло варьировать средний заутеровский диаметр капель d_{32} в диапазоне $d_{32} = 16 \dots 80$ мкм.

Испытания КС при различных значениях G_B/G_T показали (рис. 5.10), что улучшение качества распыливания приводит к монотонному снижению выброса БП. При этом уменьшение d_{32} с 80 до 16 мкм вызывает четырехкратное снижение величины $EI_{БП}$. Отметим, что аналогичные результаты были получены и в случае распыливания топлива сжатым азотом.

Выше отмечалось, что повышенный выброс БП при плохом качестве распыливания может быть связан, в том числе, и с сепарированием значительной части капель топлива в область холодного пристенка. Для проверки этого предположения были проведены измерения концентрации БП по радиусу камеры в трех ее сечениях (рис. 5.8): I – в первичной зоне; II – за первым рядом отверстий подвода вторичного воздуха; III – в выходном сечении КС. Ввиду сложной аэродинамической структуры течения в камере полученные результаты следует рассматривать как чисто качественные.

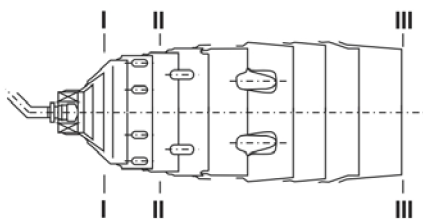


Рис. 5.8. Схема камеры сгорания, используемой для изучения влияния качества распыливания топлива на процессы образования и выброса БП

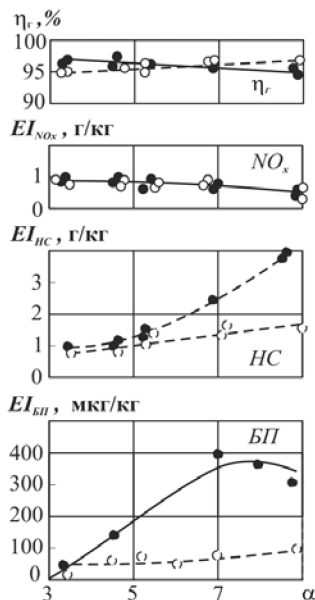


Рис. 5.9. Зависимости полноты сгорания и выброса NO_x , HC, БП от режима работы КС:

$\lambda_K=0,33$, $T_K=473 \text{ К}$, $P_K=96 \text{ кПа}$
 ● - дизтопливо; ○ - керосин РТ

Результаты внутрикамерных измерений, представленные на рис. 5.11, показывают, что максимальные концентрации БП в первичной зоне КС имеют место в центральной зоне обратных токов ($C_{БП} = 1500 \dots 3000 \text{ мкг/м}^3$). Это обусловлено тем обстоятельством, что попадание капель топлива в высокотемпературные продукты реакции с дефицитом свободного кислорода приводит к повышению в этой области концентрации продуктов термического пиролиза топлива, в том числе и ацетилена, который является «строительным материалом» в процессе синтеза БП и, в конечном итоге, сажи. В прямом токе наибольшие величины $C_{БП}$ наблюдаются в области, непосредственно прилегающей к зоне обратных токов ($C_{БП} = 500 \dots 1000 \text{ мкг/м}^3$); по мере удаления от нее (по радиусу КС) величина $C_{БП}$ резко падает, а вблизи стенки камеры вновь возрастает.

Вдув вторичного воздуха приводит к интенсивному выгоранию БП в ядре потока (кривые 2 и 3 на рис. 5.11). Вблизи же стенки КС снижение величины $C_{БП}$ происходит только за счет разбавления продуктов сгорания вторичным воздухом, поэтому на выходе из камеры концентрация БП в пристенке в 4...5 раз выше, чем в ядре потока. Оценка, проведенная с учетом радиальных эпюр $C_{БП}$, температуры и скорости газа в сечении 3, показывает, что относительный вклад пристенка в интегральную величину $EI_{БП}$ на режиме малого газа превышает 50%.

Улучшение качества распыливания топлива (достигаемое в нашем случае за счет применения высоконапорного пневмораспыла, $m = G_B / G_T = 0,4$)

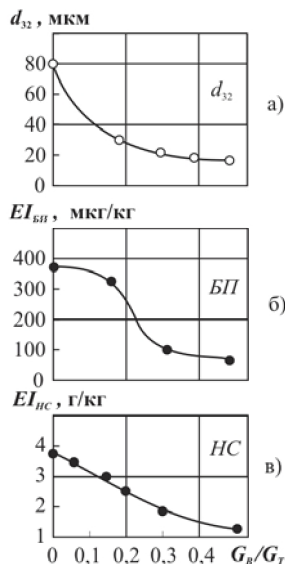


Рис. 5.10. Зависимости среднего зауретовского диаметра (а) и удельных выбросов БП (б) и HC (в) от отношения расходов воздух/топливо через форсунку: $\alpha=8,5$; $\lambda_k=0,33$; $T_k=473 \text{ К}$; дизтопливо

значительно снижает долю топлива, сепарирующегося на периферию камеры [51], вследствие чего снижается и концентрация БП в этой области (кривая 4 на рис. 5.11).

Таким образом, **качество распыливания топлива является одним из основных факторов, определяющих величину выброса БП (и других ПАУ) с отработавшими газами ГТД.** При этом величина $EI_{БП}$ в значительной степени зависит от количества топлива, попадающего в холодные зоны периферии камеры. Улучшение качества распыливания топлива, например, за счет использования высоконапорного пневматического распыливания, позволяет снизить выброс БП в несколько раз.

5.3. Выброс бенз(а)пирена с отработавшими газами ДВС

Автомобильные поршневые двигателями являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды (и основным источником загрязнения атмосферы в крупных городах) [9, 53, 57, 58, 65]. Поэтому задача создания банка достоверных данных о фактических выбросах канцерогенных ПАУ (и БП) автомобильными ДВС, имеет самостоятельное значение. К сожалению, большинство публикаций по этому вопросу имеет 10-20-летний срок давности и приведенные в них фактические данные о выбросе ПАУ отличаются низкой достоверностью из-за методических ошибок, допущенных при отборе проб. В большинстве случаев пробы отбирались фильтрационным методом, т.е. при количественном определении со-

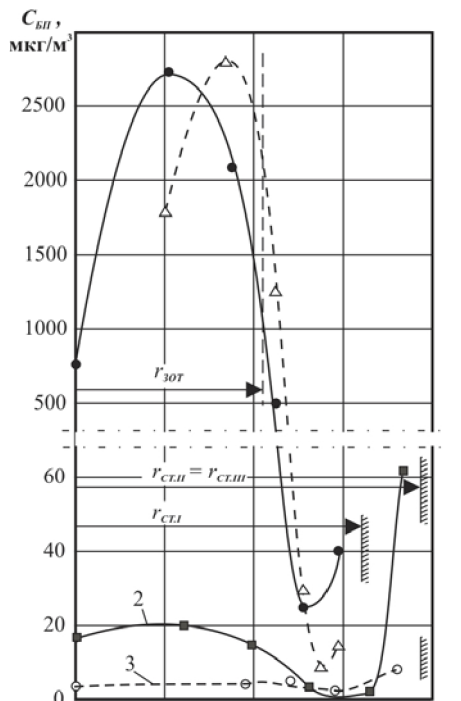


Рис. 5.11. Изменение концентрации БП по радиусу КС (топливо - керосин РТ)
1 и 4 - сечение I; 2 - сечение II;
3 - сечение III (1, 2 и 3- $m=0$; 4- $m=0,4$)

держания ПАУ в пробе не учитывались ни проскок паров ПАУ через фильтр, ни масса ПАУ, осажденных на внутренних поверхностях элементов систем отбора, и др. Кроме того, непрерывное ужесточение норм на выброс токсичных веществ автомобильными ДВС за прошедшие десятилетия кардинальным образом изменило организацию рабочего процесса в поршневых двигателях и, в частности, привело к улучшению качества подготовки ТВС и смещению основных эксплуатационных режимов работы ДВС в область обедненных составов смеси ($\alpha = 1 \dots 1,2$), что должно привести к существенному снижению выбросов ПАУ.

Бензиновые карбюраторный и инжекторный (с впрыском во впускной трубопровод) ДВС являются двигателями с внешним смесеобразованием, т.е. в них реализуется принцип предварительной подготовки ТВС. При этом на процессы смесеобразования в ДВС отводится достаточно большое время. Проведенная оценка показывает, что для карбюраторного двигателя на режиме холостого хода оно составляет ~ 50 мс, а на расчетном режиме ~ 10 мс. Согласно вышеприведенным результатам исследований, интенсивность образования БП при горении предварительно подготовленной ТВС значительно (на один – два порядка) ниже, чем при гетерогенном горении топлива в смеси с тем же среднимассовым значением коэффициента избытка воздуха α . Следовательно, при одинаковом уровне полноты сгорания топлива удельный выброс БП с отработавшими газами ДВС должен быть существенно ниже, чем у ГТД.

Для проверки высказанного предположения были проведены стендовые испытания ДВС ВАЗ – 2101 с карбюратором «Озон». В качестве топлива использовался бензин АИ-91. При этом наибольшее внимание было уделено режиму холостого хода, поскольку, во-первых, этот режим считается наиболее неблагоприятным с точки зрения загрязнения окружающей среды, и, во-вторых, на режиме холостого хода имеется возможность варьирования величины α в широком диапазоне значений ($\alpha = 0,75 \dots 1,2$) вплоть до появления пропусков воспламенения и возникновения неустойчивой работы двигателя.

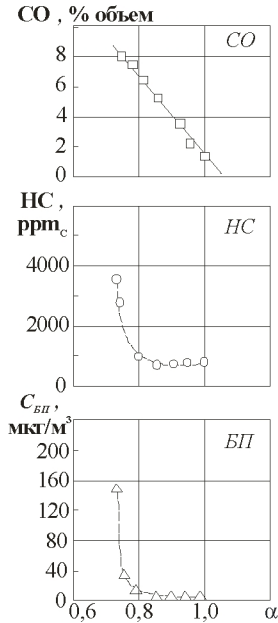


Рис. 5.12. Изменение концентрации CO , HC , BP в зависимости от регулирования системы холостого хода

Результаты испытаний двигателя на режиме холостого хода представлены на рис. 5.12. Минимальная частота вращения коленчатого вала устанавливалась с помощью винта «количества» при максимальном обеднении смеси, дальнейшее обогащение ТВС осуществлялось изменением положения винта «качество». Видим, что для случая $n_{min} = 800 \text{ мин}^{-1}$ обогащение смеси от 1 до 0,8 очень слабо сказывается на величине C_{BP} (C_{BP} изменяется в диапазоне от 2,5 до 3,2 мкг/м^3 , а соответствующие значения EI_{BP} – от 30 до 40 мкг/кг).

Отметим, что полнота сгорания топлива при этом падает с 95,3 до 78% (изменение содержания CO и HC в отработавших газах имеет типичный для ДВС

характер). Интенсивный рост C_{BP} начинается только с появлением пропусков воспламенения ТВС (двигатель работает с перебоями). Так при $\alpha = 0,75$ величина C_{BP} составляет 148 мкг/м^3 ($EI_{BP} = 1396 \text{ мкг/кг}$). Резкое увеличение C_{BP} в отработавших газах при появлении пропусков воспламенения имеет четкое объяснение: не воспламенившееся в цилиндре двигателя топливо попадает в высокотемпературную зону выпускного коллектора, где происходит термический пиролиз топлива и последующий синтез БП. При устойчивой работе двигателя варьирование α в широком диапазоне значений от 1,18 до 0,8 не приводит к существенному изменению выброса БП ($EI_{BP} = 30 \dots 50 \text{ мкг/кг}$), несмотря на заметное снижение η_g (с 95% до 78%). Это может быть объяснено только низкой интенсивностью процесса синтеза БП за счет качественной предварительной подготовки ТВС.

Сопоставление полученных данных с результатами испытаний ГТД, показывает, что при одинаковом уровне полноты сгорания топлива удельный выброс БП авиационными ГТД на режиме малого газа в 4...10 раз превышает величины $EI_{БП}$ для поршневого двигателя, работающего на режиме холостого хода.

Далее были проведены испытания двигателя на режимах внешней скоростной и дроссельной характеристик. При этом число оборотов изменялось в диапазоне $n = 1000...5000 \text{ мин}^{-1}$ при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0,86...1,13$. Уровень полноты сгорания составлял $\eta_{\Gamma} = 83...98,8\%$, а выбросы БП – $EI_{БП} = 3,1...19,3 \text{ мкг/кг}$ ($C_{БП} = 0,3...1,7 \text{ мкг/м}^3$). Причем минимальные значения $EI_{БП}$ достигались как при высоких значениях η_{Γ} (режим внешней скоростной характеристики: $n = 3000 \text{ мин}^{-1}$, $\alpha = 1$, $\eta_{\Gamma} = 98,1\%$, $EI_{БП} = 5,4 \text{ мкг/кг}$), так и при сравнительно низких уровнях η_{Γ} (режим глубокого дросселирования: $n = 1500 \text{ мин}^{-1}$, $\alpha = 0,86$, $\eta_{\Gamma} = 83,6\%$, $EI_{БП} = 3,1 \text{ мкг/кг}$). В последнем случае низкий уровень $EI_{БП}$ очевидно связан с улучшенным качеством смесеобразования в карбюраторе за счет высокой скорости воздушного потока, обтекающего прикрытый дроссель.

Сопоставление величин удельных выбросов БП двигателем внутреннего сгорания с внешним смесеобразованием и авиационными ГТД на основных эксплуатационных режимах работы показывает (табл. 5.2), что при условии примерно одинаковых уровней η_{Γ} величины $EI_{БП}$ для ГТД в 10 и более раз выше, чем для ДВС. И лишь на максимальных режимах работы ГТД, при условии достижения очень высокой полноты сгорания ($\eta_{\Gamma} \approx 99,995\%$), величина $EI_{БП}$ для ГТД снижается до 15...20 мкг/кг (см. рис. 5.1), что примерно соответствует уровню $EI_{БП}$ ДВС.

Следует отметить, что пониженный уровень выброса БП с отработавшими газами ДВС имеет место, несмотря на такие неблагоприятные факторы, как сравнительно низкая полнота сгорания топлива $\eta_{\Gamma} = 80...98\%$ и значительное содержание ароматики и бенз(а)пирена в исходном топливе (табл. 5.3).

Таблица 5.2. Сравнение уровней выброса БП с отработавшими газами ГТД и ДВС

Тип двигателя	Топливо	Малый газ		Высокие режимы	
		$EI_{БП}$, мкг/кг	$\eta_{г}$, %	$EI_{БП}$, мкг/кг	$\eta_{г}$, %
ГТД	РТ	85...350	90...99	15...90	99,5...99,99
ГТД	Природный газ	40...50	94...96	15...30	98...99,7
ДВС	АИ-91	4...40	80...96	3...20	80...98,8

Таблица 5.3. Содержание ароматики, водорода и БП в топливах для ГТД и ДВС

Тип двигателя	Топливо			
	Марка	Содержание		
		ароматики, % масс	водорода, % масс	БП, мкг/кг
ГТД	РТ	~ 20	~ 14	~ 20
ГТД	Природный газ	-	~ 25	-
ДВС	АИ-91	~ 40	~ 14,8	~ 300

Испытание модификации двигателя ВАЗ с впрыском топлива в область впускного клапана (т.е. ухудшенным качеством подготовки ТВС) показало, что удельный выброс БП в этом случае возрастает (по сравнению с карбюраторным двигателем) в 1,5 раза.

Таким образом, результаты испытаний ДВС подтверждают сделанный ранее вывод о том, что качество смесеобразования является важнейшим фактором, определяющим уровни выброса БП при сжигании углеводородных топлив.

5.4. Методы снижения выброса бенз(а)пирена с отработавшими газами двигателей транспорта и энергетических установок

Результаты, полученные при исследовании закономерностей образования и выгорания БП в модельных пламенах и при испытании натуральных объектов (двигателей и камер сгорания), позволяют проанализировать особенности протекания этих процессов в КС и сформулировать принципы организации рабочего процесса, обеспечивающие пониженный уровень выброса БП двигателями.

Вначале рассмотрим данный вопрос применительно к ГТД.

В соответствии с современными представлениями в КС традиционной схемы основная масса топлива сгорает по диффузионному механизму, т.е. высокотемпературные реакции окисления протекают, в основном, в тон-

ких слоях вблизи «стехиометрических» поверхностей, разделяющих «бедные» области с недостатком топлива, и «богатые» – с его избытком. В «богатых» областях в условиях дефицита кислорода и высокой температуры идет термический пиролиз топлива с образованием легких углеводородов типа ацетилена, из которого затем синтезируются ПАУ и далее – сажа. В дальнейшем, при смешении продуктов сгорания «богатых» зон с воздухом происходит их высокотемпературное окисление в «стехиометрическом» фронте пламени, которое полностью во фронте не завершается и продолжается еще некоторое время уже в «бедных» областях до тех пор, пока температура в результате подмешивания все большего количества воздуха не станет слишком низкой для протекания реакций окисления.

Анализ кинетики окисления интересующих нас веществ показывает, что наиболее быстро протекает окисление углеводородов, включая ПАУ. Медленнее идет доокисление CO в CO_2 [10] и дольше всего идут гетерогенные реакции окисления частиц сажи [51]. В результате оказывается, что выгорание легких углеводородов и ПАУ лимитируется не кинетикой, а процессами смешения, т.е. находится в диффузионной области. Выгорание же CO и сажи, напротив, определяется скоростями химических реакций, т.е. находится в кинетической области. Различие в механизмах окисления ПАУ и сажи объясняет, в частности, наличие отрицательной корреляции между E_{BP} и SN при испытании конкретных двигателей (см. табл. 5.1).

Уровень выброса БП из камеры сгорания определяется, таким образом, протеканием двух процессов: интенсивностью образования БП в переобогащенных топливом зонах и эффективностью смешения продуктов, выходящих из этих зон, с вторичным воздухом. Интенсивность процессов смешения в КС авиационного двигателя зависит только от относительных потерь полного давления в ней и поэтому практически не меняется по режимам работы двигателя. Это означает, что скорость выгорания БП по существу остается постоянной на всех этих режимах. Следовательно, уровень выброса БП с отработавшими газами должен почти целиком определяться скоростью его образования в «богатых» областях зоны горения.

Исследования, проведенные на модельных пламенах, показывают, что скорость синтеза БП зависит, в основном, от концентрации продуктов пиролиза исходного топлива. По этой причине, в частности, БП вообще не обра-

зуется при горении гомогенной пропановоздушной смеси с $\alpha > 0,6$ (рис. 4.16), а увеличение давления в КС приводит к резкому возрастанию уровня концентрации БП. Показано также, что образование БП в «богатой» части факела из-за больших характерных времен процесса синтеза БП зависит как от кинетических факторов, так и от интенсивности процессов смешения (см. параграф 4.1). Следовательно, выход БП (и других ПАУ) зависит от деталей организации смешения и горения в первичной зоне КС. Так, одним из наиболее влияющих факторов оказывается степень неоднородности концентрации топлива в зоне горения, которая определяет наличие здесь областей с высокой концентрацией продуктов пиролиза. В этой связи особо важную роль приобретают процессы распыливания топлива и его распределения по объему первичной зоны, т.к. испаряющиеся капли топлива – главный источник появления больших локальных неоднородностей концентрации топлива. Более того, жидкие капли топлива и образовавшийся при их диффузионном горении БП могут попадать и в бедную часть диффузионного факела, на периферию КС, где выгорание испаренного топлива и БП затруднено в связи с «замораживанием» химических реакций в холодном пристенке. Проведенные измерения показывают (рис. 5.11), что при низком качестве распыливания топлива повышенные концентрации БП вблизи стенки КС имеют место на всем ее протяжении, а в выходном сечении камеры величина $C_{БП}$ в пристенке в 4...5 раз выше, чем в ядре потока. Улучшение дисперсности распыливания топлива, достигнутое в нашем случае за счет использования пневмораспыла (см. раздел 5.2), сопровождается значительным уменьшением доли топлива, сепарирующего на стенку КС [51], в результате чего величина $C_{БП}$ на периферии камеры снижается приблизительно в 4 раза (см. рис. 5.11).

Наиболее благоприятные условия для синтеза БП имеют место при попадании капель топлива за фронт пламени в высокотемпературную зону продуктов реакции с дефицитом свободного кислорода. По этой причине максимальные концентрации БП в камере наблюдаются в центральной зоне обратных токов (см. рис. 5.11). Смесь здесь сильно обогащена и забалластирована горячими продуктами сгорания, а топливо поступает в зону обратных токов в виде капель, что создает очень высокую локальную неоднородность состава. Термический пиролиз топлива в условиях недостатка кислорода приводит к интенсивному синтезу БП, при этом большие вре-

мена пребывания в зоне обратных токов 15...30 мс обеспечивают полную завершенность этого процесса. Величина $C_{БП}$ в этой зоне на 1...3 порядка выше, чем в прямом токе (рис. 5.11). Поэтому, несмотря на низкий массообмен между зоной обратных токов и прямотоком (3...5%), ее вклад в суммарную массу БП, выходящего из первичной зоны камеры, может быть значительным.

Поскольку выгорание БП происходит в диффузионной области при интенсивном смешении продуктов реакции со струями вторичного воздуха, подавляющая часть БП (более 99%) в ядре потока выгорает (см. рис. 4.7, 5.11). Поэтому интегральная величина выброса БП с отработавшими газами двигателя в значительной степени определяется процессами, происходящими в холодной пристенке камеры. Причем наибольшее влияние этих процессов на величину $EI_{БП}$ будет иметь место на режиме малого газа, которому соответствует наихудшее качество смесеобразования и максимальное замораживание химических реакций вблизи стенки КС.

Результаты испытаний натуральных двигателей хорошо согласуются с разработанными представлениями о закономерностях образования БП в КС. Для всех испытанных двигателей наибольший выброс БП (см. рис. 5.2) наблюдается на режиме малого газа, для которого характерно низкое качество распыливания топлива и высока вероятность сепарирования значительной части топлива в холодные периферийные зоны КС. Наименьший выброс БП на режиме малого газа имеют двигатели с лучшим качеством смесеобразования в КС (величина $EI_{БП}$ для ТРДД-2 в 2 раза ниже, чем для ТРДД-1 (см. рис. 5.2)).

Увеличение режима работы двигателя приводит к интенсификации процесса выгорания БП, т.к. повышение уровня температуры в КС (за счет уменьшения α) снижает объем зон замораживания БП. При этом в большинстве случаев увеличивается частота вращения турбокомпрессора ($n_{ТК} = \text{var}$), вследствие чего возрастают $\pi_K(P_K)$ и T_K . Увеличение температуры и давления воздуха с ростом частоты вращения ротора также способствует снижению замораживания химических реакций на периферии камеры. Таким образом, увеличение режима работы двигателя приводит к возрастанию доли БП, выгорающего во вторичной зоне. Для случая $n_{ТК} = \text{const}$ ($P_K = \text{const}$, $T_K = \text{const}$) рост эффективности выгорания БП при

увеличении режима будет несколько меньше. Изменение процесса образования БП с ростом режима протекает значительно сложнее. Интенсивность синтеза БП определяется в основном долей топлива, сжигаемого в переобогащенных микрообъемах смеси, т.е. выход БП будет зависеть от качества распыливания, равномерности распределения топлива и коэффициента избытка воздуха по объему первичной зоны $\langle\alpha_1\rangle$ и давления P_K .

В случае $n_{TK} = \text{var}$ увеличение режима сопровождается ростом G_B , $\pi_k(P_K)$, T_K , G_T и снижением $\langle\alpha_1\rangle$. Предположим, что с изменением режима характеристики мелкости распыливания и распределения топлива не меняются. Тогда рост режима должен вызвать более интенсивное образование БП, т.к. снижение $\langle\alpha_1\rangle$ и увеличение P_K приводит к повышению средней концентрации топлива в единице объема первичной зоны. В реальном случае распределение топлива по объему КС и его дисперсность существенным образом меняются по режиму работы двигателя и зависят от особенностей организации рабочего процесса в первичной зоне. В КС традиционной схемы увеличение режима работы приводит к улучшению дисперсности распыливания (из-за роста перепада давления на форсунках и скорости потока в воздушном завихрителе). Это уменьшает сепарацию топлива на периферию КС [51]. Кроме того, снижается дальнобойкость топливного факела (из-за уменьшения d_{32} и роста P_K) и уменьшается угол конуса распыливания топлива (из-за роста P_K) [37]. Все это вместе взятое приводит к существенно обогащению смеси в потоке, непосредственно обтекающем центральную зону обратных токов. Такое перераспределение топлива в объеме первичной зоны, с одной стороны, приводит к значительной интенсификации синтеза БП в ядре потока, а с другой – снижает долю БП, замораживаемого в холодном пристенке. Последнее обстоятельство, с учетом того, что подавляющая часть БП, находящегося вне пристенка, выгорает во вторичной зоне, а объем зон замораживания химических реакций с ростом режима уменьшается, объясняет монотонное снижение величины $EI_{БП}$ при увеличении режима работы двигателя (см. рис. 5.2).

Согласно предложенной схеме образования и выгорания БП в условиях КС особенно интенсивное снижение $EI_{БП}$ должно иметь место при уходе с режима малого газа. Результаты испытаний ГТД подтверждают это положение. Так для случая ТРДД-1 (см. рис. 5.1) увеличение режима с малого газа до $P = 30\%$ приводит к снижению $EI_{БП}$ в 3 раза ($EI_{НС}$ снижается

при этом на порядок).

В случае регулирования двигателя при $n_{TK} = \text{const}$, когда увеличение режима работы достигается только за счет роста G_T (снижения α), а $\pi_k(P_K)$, T_K и G_B остаются постоянными, картина протекания процессов образования и выгорания БП несколько отличается от рассмотренного выше случая ($n_{TK} = \text{var}$). В частности, с увеличением режима работы перераспределение топлива по объему первичной зоны (от периферии к зоне обратных токов) будет происходить значительно медленнее, а требуемое значение α (при $G_B = \text{const}$) достигается при меньшем увеличении G_T (меньшем росте ΔP_ϕ). Неизменность температуры вторичного воздуха также снижает темпы уменьшения объема холодных зон у стенки КС. Эти особенности объясняют результат испытаний натуральных ГТД, работающих при $n_{TK} = \text{const}$ (ТВД и ТВАД-1, см. рис. 5.2): уход с режима малого газа не приводит к резкому падению $EI_{БП}$, а дальнейшее увеличение режима не сопровождается существенным изменением $EI_{БП}$ в широком диапазоне мощности. Наиболее явно это просматривается для ТВАД-1, малогабаритного двигателя с низкими параметрами цикла, где влияние пристенка особенно велико.

Показательны результаты при переводе авиационного ГТД на газовое топливо без изменения конструкции камеры (параграф 5.1). Здесь выбросы БП на малом газе уменьшаются в 2-3 раза, хотя интенсивность смешения газа с воздухом, по-видимому, даже меньше, чем при использовании жидкого топлива. Очевидная причина состоит в том, что отсутствие жидких капель существенно снижает вероятность попадания топлива в «бедные» области горения. Можно также предположить, что процессы пиролиза в газовом топливе идут менее интенсивно, чем в жидких каплях, которые могут дополнительно прогреваться излучением от пламени, в то время как газ диатермичен и нагревается только конвективно, в процессе смешения с продуктами горения.

Приведенный выше анализ особенностей протекания процессов образования и выгорания БП в условиях КС показывает, что выброс БП с отработавшими газами ГТД, имеющих камеры традиционной схемы, определяется, с одной стороны, дисперсностью распыливания топлива и неоднородностью его распределения по объему первичной зоны, а с другой – организацией эффективного перемешивания продуктов неполного сгорания с вторичным воздухом и объемом холодных пристенных зон, в которых

может происходить замораживание БП. Причем существенное влияние на величину $EI_{БП}$ оказывает протекание процессов в периферийной области КС. Такое многофакторное влияние на интегральную характеристику выброса БП не исключает возможности того, что в каких-то диапазонах режимов работы некоторых двигателей (со своими особенностями организации рабочего процесса КС) рост режима может привести к повышению величины $EI_{БП}$, а не к ее снижению.

Поскольку количественные характеристики выброса БП определяются протеканием двух конкурирующих процессов – образованием БП и его выгоранием, можно рассматривать два направления снижения величины $EI_{БП}$: 1 – уменьшение образования БП в первичной зоне камеры; 2 – интенсификация выгорания БП в зоне подвода вторичного воздуха. Причем первое направление является более значимым, поскольку наряду со снижением $EI_{БП}$ оно обеспечивает уменьшение интенсивности сажеобразования, за счет чего снижаются радиационные тепловые потоки к стенкам жаровой трубы и повышается надежность КС. При этом, естественно, снижается и дымность выхлопа ГТД.

Материалы предыдущих разделов показывают, что основными путями снижения интенсивности образования БП при сжигании углеводородных топлив являются: обеднение состава ТВС и уменьшение его неоднородности. При этом радикальным способом, позволяющим вообще исключить образование БП, является сжигание предварительно подготовленных однородных смесей с $\alpha \geq 0,7$. К сожалению КС, реализующие такой принцип организации рабочего процесса, имеют ряд непреодолимых на сегодняшний день трудностей (обратный проскок пламени, обеспечение надежного запуска и приемлемого уровня бедного срыва) [37, 51]. Поэтому более реальным является разработка фронтных устройств, обеспечивающих хорошую мелкость распыливания и равномерное распределение капель топлива по объему первичной зоны. Этого можно добиться применением пневматических или акустических форсунок.

Наиболее сложно обеспечить качественное распыливание топлива на режиме малого газа. Эту проблему можно решить за счет известных принципов, заложенных в КС перспективных малотоксичных схем [37]: зонное горение, КС с регулируемым фронтным устройством, отключение части форсунок на низких режимах работы. Однако следует иметь в виду, что в

случае использования принципа зонного горения с параллельным расположением зон или отключения части форсунок на режиме малого газа, часть образовавшегося БП попадает в холодные зоны, расположенные за неработающими горелками, и замораживаются там. Это, в частности, подтверждается результатами исследований ТРДД-2 (см. рис. 5.1), в многогорелочной КС которого реализованы упомянутые выше принципы.

Вполне возможно, что жесткое нормирование выбросов вредных веществ авиационными ГТД приведет к тому, что для снижения выбросов (в т.ч. и канцерогенных веществ) на режиме малого газа уже в ближайшем десятилетии реально будет рассматриваться вопрос о применении постороннего источника сжатого воздуха (баллонная батарея, внебортовой источник и т.д.).

Весьма перспективным способом снижения интенсивности образования БП на форсированных режимах работы двигателя может оказаться кратковременный (на взлетном режиме) впрыск воды или водотопливной эмульсии в КС. Этот способ заманчив тем, что наряду с уменьшением $EI_{БП}$ он позволяет снизить EI_{NOx} и дымность выхлопа. Пока не ясно, каким образом присутствие воды в зоне горения замедляет процесс образования ПАУ (и сажи), но этот факт известен и уже используется в стационарной энергетике для снижения выброса канцерогенных веществ [5,32].

Камеры сгорания современных ГТД проектируются с учетом требований по выбросу HC и CO . Поэтому конструктивные параметры камер выбираются в т.ч. и с учетом рационального перемешивания вторичного воздуха с продуктами сгорания богатой смеси, поступающими из первичной зоны, что обеспечивает практически полное выгорание топлива (по крайней мере, на средних и высоких режимах работы двигателя), а значит, и эффективное выгорание БП. Очевидно, что в этих условиях повысить выгорание БП можно только за счет уменьшения замораживания БП в холодной области у стенки жаровой трубы путем снижения расхода воздуха, подаваемого для создания защитной завесы вдоль стенки камеры. Весьма перспективна в этом смысле КС с теплоизолированной стенкой [37], которая была разработана по программе *LPERT NASA* с целью снижения выбросов на режимах малой мощности. В этой камере используется теплозащитное покрытие внутренней поверхности жаровой трубы. Тем самым допускается более высокая температура газа вблизи стенки, что позволяет ослабить влияние за-

моразивания химических реакций. Жаровая труба не имеет пристеночной завесы. Ее стенка сделана двойной, отвод тепла от внутренней стенки осуществляется с помощью оросительного охлаждения ее внешней поверхности. Такой способ охлаждения обеспечивает эффективную теплозащиту жаровой трубы при минимизации ее «замораживающего» воздействия на химические реакции.

Проведенный выше анализ показывает, что основные пути снижения выброса БП (улучшение качества распыливания топлива, более равномерное распределение топлива в области прямого тока, обеднение смеси в первичной зоне, предварительная подготовка ТВС, создание условий для эффективного выгорания БП и, в частности, уменьшение замораживания химических реакций вблизи стенок КС) соответствует основным направлениям современной концепции комплексного снижения выбросов нормируемых веществ HC , CO , NO_x и дыма и в той или иной степени реализуются в КС перспективных малотоксичных схем (зонное горение, камеры с измеряемой геометрией, КС с предварительной подготовкой ТВС, каталитические камеры, КС с теплоизолированной стенкой и т.д.). Это свидетельствует о том, что, во-первых, проблему снижения выброса канцерогенных веществ можно решать в рамках программы снижения выбросов нормируемых на сегодняшний день вредных веществ и, во-вторых, для КС перспективных схем можно ожидать пониженный уровень выброса БП (и других ПАУ).

Для поршневых ДВС характерна предварительная подготовка топливовоздушной смеси, заключающаяся в перемешивании струи топлива из распылителя карбюратора или форсунки впрыска топлива с движущимся потоком воздуха. Очевидно, что этот процесс в значительной мере зависит от режима работы ДВС, и в частности от значения величины оборотов коленчатого вала. Это происходит потому, что с ростом оборотов количество поступающего в двигатель воздуха изменяется, соответственно меняется и качество его смешения с топливом. Следует отметить, что данный процесс для карбюраторных и впрысковых двигателей имеет некоторые отличия. В карбюраторном двигателе расход топлива определяется расходом воздуха (растет с его увеличением и задается углом открытия дроссельной заслонки), тогда как в двигателе с впрыском он зависит только от времени открытия форсунки (задается контроллером). Смешение топлива с воздухом в обоих типах бензиновых двигателей происходит начиная от места подачи бензина,

продолжается на впускном клапане и непосредственно в камере сгорания до момента подачи искры. Конфигурация камеры сгорания ДВС определяет условия распределения топлива и воздуха, а также их смеси по объему камеры сгорания и влияет на качество смесеобразования. Данный процесс также может зависеть от наличия или отсутствия выточек на днище поршня. Некоторые новые двигатели оснащаются системами топливоподачи, позволяющими производить сжигание обедненных топливовоздушных смесей. Так, на двигателях с системой непосредственного впрыска бензина в цилиндры (GDI) используя воздушный поток от прямых вертикальных впускных каналов и поршни с днищем вогнутой формы, добиваются «послойного» смесеобразования топливовоздушной смеси в цилиндре. При этом достигается стабильное сгорание сверх бедной топливовоздушной смеси в соотношении до 40:1, тогда как топливовоздушное соотношение нормальной системы распределенного впрыска топлива составляет от 12,5 до 15:1.

Достигается это следующим образом. Топливо впрыскивается во время последней половины такта сжатия непосредственно перед воспламенением смеси. Так как давление в цилиндре высокое, топливо, распыленное форсункой высокого давления с вихревым распылителем, превращается в сферическую компактную взвесь, которая моментально испаряется падающим вихревым потоком и частично - нагревом от поршня. Благодаря углублению в днище поршня, испаренное топливо не рассеивается по камере сгорания, а перемещается дальше к свече зажигания в виде послойной топливовоздушной смеси. При этом облако топливовоздушной смеси с оптимальным для воспламенения соотношением располагается около свечи зажигания, и, затем, от него легко воспламеняется бедная топливовоздушная смесь во всем про-

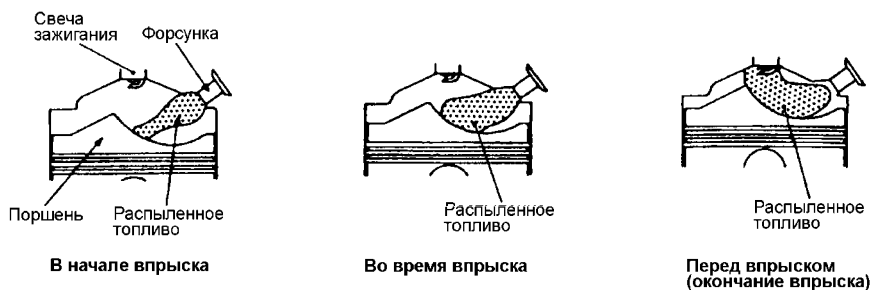


Рис. 5.13. Работа системы непосредственного впрыска «Мицубиси» GDI

странстве камеры сгорания. В результате удастся избежать «замораживания» реакций и переобогащения смеси у стенок цилиндра, где может происходить интенсивное образование несгоревших углеводородов и БП (см. рис. 5.13.).

Важным фактором снижения выбросов БП может также являться выгорание БП в системе выпуска ДВС. Поступающие туда отработавшие газы имеют еще достаточную температуру для реализации этого процесса и при наличии свободного кислорода вкупе с турбулизацией потока выгорание БП может на несколько порядков снизить содержание БП в отработавших газах, как это было показано в главе, посвященной модельным исследованиям.

На основании проведенных исследований и анализа их результатов, можно предположить что в ГТД и ДВС снижение выбросов канцерогенных ПАУ может быть достигнуто за счет следующих мероприятий:

1. **Оптимизация составов смеси для отдельных участков камер сгорания с целью избегания зон, благоприятных для образования канцерогенов.**

2. **При возможности осуществления предварительной подготовки топливовоздушной смеси этому процессу надо отдавать предпочтение по отношению к диффузионному сжиганию топлива.**

3. **Использование топлив без добавок, повышающих их склонность к образованию канцерогенных веществ.**

4. **Использование дожигания канцерогенов в системе выхлопа ДВС и вторичной зоне ГТД.**

Вопросы к главе.

1. **Как соотносятся выбросы БП ГТД работающими на газу и жидком топливе?**

2. **Какие процессы определяют выброс БП ГТД?**

3. **Как режимные параметры влияют на образование канцерогенов?**

4. **В чем общее и чем отличаются процессы образования и выгорания БП в ГТД и ДВС?**

5. **Какие методы подавления выбросов канцерогенов для ГТД и ДВС вы можете предложить?**

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Основные показатели качества бензинов в соответствии с ГОСТ Р 51105-97

Наименование показателя	Нормаль-80 ОКПО 2511 2 3702	Регуляр-91 ОКПО 2511 2 3703	Премиум-95 ОКПО 2511 2 3704	Супер-98 ОКПО 2511 2 3704
Октановое число, не менее: По моторному методу	76	80	82,5	91
По исследовательскому методу	85	95	88	98
Плотность при 15 °С, кг/м ³	700 - 750	725 - 780	725 - 780	725 - 780
Концентрация свинца, г/дм ³ , не более		0,01	0,01	
Концентрация марганца, г/дм ³ , не более	50	18	-	-
Содержание фактических смоля, мг/100 см ³ не более	5,0			
Индукционный период бен- зина, мин не менее	360			
Массовая доля серы, %, не более	0,05			
Испытание на медной пла- стине	Выдерживает, класс 1			
Внешний вид	Чистый, прозрачный			

Остальные свойства новых бензинов классифицируются иным образом, по сравнению с ранее действующими стандартами. По новому ГОСТу каждая марка бензина делится по испаряемости на пять классов (см. табл. 2) в зависимости от климатического района страны:

- 1 – для района I с 1 апреля по 1 октября;
- 2 – для районов II и III с 1 апреля по 1 октября;
- 3 – для районов IV и V с 1 апреля по 1 октября;
- 4 – для районов II и III с 1 октября по 1 апреля;
- 5 – для районов IV и V с 1 октября по 1 апреля.

Условно принятый Район I характеризуется теплым климатом с мягкой зимой. В России это побережье Черного моря, Северный Кавказ, Калмыкия и т.д. Район II характеризуется умеренно-холодным климатом (базовый расчет на Западную Сибирь). Район III характеризуется умеренным климатом (центральные области страны). Район IV – с очень холодным климатом (Якутск, Оймякон и другие). Район V – с холодным климатом (например, Салехард).

Таблица 2. Эксплуатационные свойства классов бензинов по испаряемости

Наименование свойства	Класс бензина				
	1	2	3	4	5
Давление насыщенных паров, кПа					
min	35	45	55	60	80
max	70	80	90	95	100

Продолжение табл. 2.

Фракционный состав: Температура начала перегонки, °С, не ниже	35	35	Не нормируется		
Пределы перегонки, °С, не выше					
10%	75	70	65	60	55
50%	120	115	110	105	100
90%	190	185	180	170	160
Конец кипения, °С, не выше	215				

Таблица 3. Характеристики авиационных бензинов

Показатели	Б-95/130 ГОСТ 1012-72	Б-91/115 ГОСТ 1012-72	Б-92 ТУ 38.401-58- 47-92	Б-70 ТУ 38. 101913-82
Содержание тетраэтилсвинца, г/л кг бензина, не более	3,1	2,5	2,0	-
Детонационная стойкость:				
октановое число по моторному методу, не менее	95		91,5	70
сортность на богатой смеси, не менее	130	115	-	-
Удельная теплота сгорания низшая, Дж/кг (ккал/кг), не менее	42947·103 (10250)	42947·103 (10250)	42737·103 (10200)	-
температура начала перегонки, °С, не ниже	40	40	40	40
перегоняется при температуре, °С, не выше:				
10%	82	82	82	88
50%	105	105	105	105
90%	145	145	145	145
97,5%	180	180	180	180
остаток,%, не более	1,5	1,5	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, Па	33325-45422	29326-47988	29326-47988	47988
Кислотность, мг КОН/100 см ³ , не более	0,3	0,3	1,0	1,0
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60	-60	-60
Йодное число, г йода/100 г бензина, не более	6,0	2,0	2,0	2,0
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	35	35	Не нормируется. Определение обязательно.	12-20
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ бензина, не более	4,0	3,0	3,0	2,0

Продолжение табл. 3.

Массовая доля серы, %, не более	0,03	0,03	0,05	0,05
Цвет	Желтый	Зеленый	Зеленый	Бесцветный
Массовая доля параоксидифениламина, %	0,002-0,005	0,002-0,005	-	-
Период стабильности, ч, не менее	12	12	8	-

Таблица 4. Основные показатели дизельных топлив в соответствии с ГОСТ 305-82

Наименование показателя	Л	З	А
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав, °С:			
t50%, не выше	280	280	255
t96% (конец перегонки), не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,0...6,0	1,8...5,0	1,5...4,0
Температура помутнения, °С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	- 5	- 25	-
для холодной климатической зоны	-	- 35	-
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,0...6,0	1,8...5,0	1,5...4,0
Температура застывания, °С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	- 10	- 35	-
для холодной климатической зоны	-	- 45	- 55
Массовая доля серы, %, не более:			
в топливе вида 1	0,2	0,2	0,2
в топливе вида 2	0,5	0,5	0,4
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01	0,01	0,01
Температура вспышки (в закрытом тигле), °С, не ниже	40	35	30
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³ , не более	40	30	30
Кислотность, мг КОН/100 см ³ , не более	5	5	5
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	860	840	830

Таблица 5. Физико-химические свойства компонентов газообразных топлив и бензина

Параметры свойств	Компоненты сжатого газа	Компоненты сжиженного газа			Бензин
	Метан СН ₄	Этан С ₂ Н ₆	Пропан С ₃ Н ₈	Бутан С ₄ Н ₁₀	
Молекулярная масса	16	30	44	58	114,2
Плотность жидкой фазы при температуре кипения и давления 100 кПа, кг/м ³	416	546	584	600	735

Продолжение табл. 5.

Плотность газовой фазы при нормальных условиях (температура +15 °С, давление' 760 мм рт. ст.),	0,717	1,356'	2,019	2,703	5,18
Относительная плотность газа в газообразном состоянии по отношению к воздуху, кг/м ³	0,554	1,048	1,562	2,091	3,78
Критическое давление (абсолютное), МПа	4,58	4,88	4,20	3,60	–
Температура кипения при давлении, 100 кПа, °С	-161,5	-88,5	-42,1	-0,5	35-180
Критическая температура кипения, °С	-82,0	32,3	96,8	152,9	-
Температура воспламенения топлива в воздухе при атмосферном давлении, °С	680-750	508-605	510-580	475-550	470-530
Теплота сгорания (низшая) удельная, МДж/кг	49,7	47,1	45,85	45,43	43,93
Теплота сгорания (низшая) объемная, МДж/м ³	33,8	59,94	85,63	111,59	213,18
Теплота сгорания горючей смеси при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$, МДж/м ³	3,22	3,40	3,46	3,49	3,56
Теоретически необходимое количество воздуха при сгорании топлива в газообразном состоянии, м ³ /м ³	9,52	16,66	23,91	30,95	58,61
Теоретически необходимое количество воздуха для сгорания топлива в газообразном состоянии, кг/кг	17,24	16,8	15,7	15,48	14,9
Пределы воспламенения объемные, %: нижний верхний	5,3 14,0	3,2 12,5	2,4 9,5	1,9 8,5	1,5 6,0
Октановое число (по моторному методу)	110	108	105	94	80-90

Таблица 6. Основные показатели качества газообразных топлив для ДВС

Наименование показателя	ПА	ПБА
Массовая доля компонентов, %: пропан	90±10	50±10
непредельные углеводороды, не более	6	6
Избыточное давление насыщенных паров, МПа при температуре: + 45 °С, не более	1,6	1,6
- 35 °С, не менее	0,07	-
- 20 °С, не менее	-	0,07
Массовая доля серы и сернистых соединений, %, не более.	0,01	0,01
В том числе сероводорода, %, не более	0,003	0,003
Содержание свободной воды и щёлочи	Отсутствуют	

Таблица 7. Свойства КПП в соответствии с ГОСТ 27577-2000

Наименование показателя	Численное значение
Теплота сгорания объёмная, МДж/м ³	32,6...36,0
Плотность относительно воздуха	0,56...0,62
Расчётное октановое число, не менее	105
Концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,02
Концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036
Масса механических примесей, мг/м ³ , не более	1,0
Суммарная объёмная доля негорючих компонентов, включая кислород, %, не более	7,0
Содержание воды, мг/м ³ , не более	9,0

Таблица 8. Характеристики реактивных топлив

Показатели	ТС-1*	T-1	T-1C	T-2	PT	T-6	T-8B
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не менее	780(775)	800	810	755	775	840	800
Фракционный состав:							
температура начала перегонки, °С:							
не ниже	—	—	—	60	135	195	165
не выше	150	150	150	—	155	—	—
отгоняется при температуре, °С, не выше:							
10%	165	175	175	145	175	220	185
50%	195	225	225	195	225	255	Не норм.
90%	230	270	270	250	270	290	Не норм.
98%	250	280	280	280	280	315	280
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:							
20°С, не менее	1,30 (1,25)	1,5	1,5	1,05	1,25		>,5
-40°С, не более	8	16	16	6	16	60	16

Продолжение табл. 8.

Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120(42900)	42900	42900	43100	43120	42900	42900
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	20	20	25	25	20	20
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топлива	lt;0,7				0,2-0,7	0,4-0,7	0,4-0,7
Йодное число, г I ₂ /100 г топлива, не более	2,5 (3,5)	2	2	3,5	0,5	0,8	0,9
Температура, °С:							
вспышки в закрытом тигле, не ниже	28	30	30	—	28	62	45
начала кристаллизации, не выше	-60	-60	-60	-60	-55	-60	-50
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150°С, не более:							
содержание осадка, мг/100 см ³ топлива	18	35	6	18	6	6	6
содержание растворимых смол, мг/100 см ³ топлива	—	—	—	—	30	60	—
содержание нерастворимых смол, мг/100 см ³ топлива	—	—	—	—	3	Отс.	—
содержание фактических смол, мг/100 см ³ , не более	3(5)	6	6	5	4	4	4
Массовая доля, %, не более:							
ароматических углеводородов	22	20	20	22	22	10	22
общей серы	0,20(0,25)	0,1	0,1	0,25	0,1	0,05	0,1
меркаптановой серы	0,003(0,005)	—	0,001	0,005	0,001	Отс.	0,001
нафталиновых углеводородов	—	—	—	—	1,5	0,5	2
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Люминометрическое число, не ниже	—	—	—	—	50	45	50
Термоокислительная стабильность динамическим методом при 150-180°С:							
перепад давления на фильтре за 5 ч, кПа, не выше	—	—	—	—	10	10	10

Продолжение табл. 8.

отложения на подогревателе, баллы, не более	—	—	—	—	2	1	1
Взаимодействие с водой, баллы, не более:							
состояние поверхности раздела	1	—	—	—	1	1	1
состояние разделенных фаз	1	—	—	—	1	1	1
Удельная электрическая проводимость, пСм/м:							
при температуре заправки техники, не менее	50	—	—	50	50	—	50
при 20°C, не более	600	—	—	600	600	—	600
Давление насыщенных паров, гПа не более	—	—	—	133	—	—	—

* В скобках приведены значения показателей для ТС-1 первого сорта.

Таблица 9 Характеристики мазута (ГОСТ 10585-99)

Показатели	Марка топлива			
	Ф-5	Ф-12	40	100
1. Вязкость при 50 °С, не более:				
условная, °ВУ	5,0	12,0	-	-
соответствующая ей кинематическая, мм ² /с	36,2	89,0	-	-
2. Вязкость при 80 °С, не более:				
условная, °ВУ	-	-	8,0	16,0
соответствующая ей кинематическая, мм ² /с	-	-	59,0	118,0
3. Вязкость при 100 °С, не более:				
условная, °ВУ	-	-	-	6,8
соответствующая ей кинематическая, мм ² /с	-	-	-	50,0
4. Динамическая вязкость при 0 °С, Па·с				
	2,7	-	-	-
5. Зольность, %, не более, для мазута:				
малозольного	-	-	0,04	0,05
зольного	0,05	0,10	0,12	0,14
6. Массовая доля механических примесей, %, не более:				
	0,10	0,12	0,5	1,0
7. Массовая доля воды, %, не более:				
	0,3	0,3	1,0	1,0
8. Содержание водорастворимых кислот и щелочей				
	Отсутствие			
9. Массовая доля серы, %, не более, для мазута видов:				
I	-	-	0,5	0,5
II	1,0	0,6	1,0	1,0
III	-	-	1,5	1,5
IV	2,0	-	2,0	2,0

Продолжение табл. 9.

V	-	-	2,5	2,5
VI	-	-	3,0	3,0
VII	-	-	3,5	3,5
10. Коксуемость, %, не более	6,0	6,0	-	-
11. Содержание сероводорода	Отсутствие			
12. Температура вспышки, °С, не ниже:				
в закрытом тигле	80	90	-	-
в открытом тигле	-	-	90	110
13. Температура застывания, °С, не выше	-5	-8	10; 25*	25; 42*
14. Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо (не браковочная), кДж/кг, не менее, для мазута видов:				
I, II, III и IV	41454	41454	40740	40530
V, VI и VII	-	-	39900	39900
15. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	955	960	Не норм.	-
* Для мазута из высокопарафинистых нефтей				

Таблица 10 Характеристики печного бытового топлива (ТУ 38.101656-87) (ГОСТ 10585-99)

Показатели	Значения
Фракционный состав:	
10 % перегоняется при температуре, °С, не ниже	160
90 % перегоняется при температуре, °С, не выше	360
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с, не более	8,0
Температура застывания, °С, не выше	
в период с 1 сентября по 1 апреля	-15
в период с 1 апреля по 1 сентября	-5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	45
Массовая доля серы, %, не более:	
в малосернистом топливе	0,5
в сернистом топливе	1,1
Испытание на медной пластинке	Выдерживает
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топлива, не более	5,0
Зольность, %, не более	0,02
Коксуемость 10 %-ного остатка, %, не более	0,35
Содержание воды	Следы
Цвет	От светло-коричневого до черного
Плотность при 20 °С, кг/м ³	Не нормируется, определение обязательно

Примечания.

Содержание сероводорода, водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей - отсутствие.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитический обзор фонового загрязнения природной среды хлорорганическими соединениями и полициклическими ароматическими углеводородами на территории некоторых восточно-европейских стран (1982 – 1989 г.г.) / под ред. проф. Ф.Я.Ровинского. – М.: Гидрометеиздат. Моск. отд., 1990. – 56 с.
2. А.с. 1435991 СССР, МКИ G01N1/22. Способ отбора пробы продуктов сгорания и подготовки ее к анализу на бенз(а)пирен / Ю.А.Кныш, А.А.Горбатко, А.В.Ивлиев, [и др.] (СССР). – № 4219355/31-26; Заяв. 01.04.87; Опубл. 07.11.88, Бюл. № 41. – 2 с.
3. А.с. 1511627 СССР, МКИ G01N1/22. Способ отбора пробы продуктов сгорания и подготовки ее к анализу на бенз(а)пирен. / С.В.Лукачев, А.В.Ивлиев, С.Г.Матвеев, [и др.] (СССР). – № 4344307/31-26; Заяв. 15.12.87; Опубл. 30.09.89, Бюл. № 36. – 2 с.
4. А.с. 1590954 СССР, МКИ G01N1/22. Устройство для отбора проб продуктов сгорания на бенз(а)пирен из выхлопных газов ГТД / Ю.А.Кныш, А.А.Горбатко, А.В.Ивлиев, [и др.] (СССР). – № 4219439/31-26; Заяв. 01.04.87; Опубл. 07.09.90, Бюл. № 33. – 2 с.
5. Ахмедов, Р.Б. Технология сжигания горючих газов и жидких топлив. / Р.Б.Ахмедов, Л.М.Цирульников – Л.: Недра, 1984. – 283 с.
6. Беджер, Г.М. Химические основы канцерогенной активности. / Г.М.Беджер – М.: Медицина, 1966. – 124 с.
7. Беспамятнов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. / Г.П.Беспамятнов, Ю.А.Кротов – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
8. Блазовски, В.С. Зависимость сажеобразования от характеристик смеси топлива и условий горения / В.С.Блазовски. // Энергетические машины и установки. – 1980. – Т.102, № 2. – С.150–158.
9. Брюханов, П.А. Оценка антропогенной эмиссии ПАУ на территории отдельных стран Западной Европы / П.А.Брюханов // Дальний атмосферный перенос загрязняющих веществ: Тр. ин-та прикладной геофизики. – 1988. – Вып. 71. – С.33–38.
10. Бурико, Ю.Я. Влияние химических реакций и процесса смешения на концентрации окиси углерода и углеводородов в турбулентном диффузионном факеле / Ю.Я.Бурико, В.Р.Кузнецов // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т.22, № 4. – С.19–25.
11. Гаврилов, А.Ф. Оценка содержания бенз(а)пирена в уходящих газах котлов, сжигающих мазут / А.Ф.Гаврилов, С.М.Аничков, В.Ф.Бабий // Теплоэнергетика. – 1985. – № 7. – С.43–45.
12. Герасимов, Г.Я. Моделирование образования токсичных веществ при горении углеводородных топлив в камерах сгорания / Г.Я.Герасимов, С.А.Лосев, В.Н.Макаров // Химическая физика процессов горения и взрыва: Докл. XI симпозиума по горению и взрыву. – Черногоровка: ИХФЧ РАН, 1996. – Т.2. – С.132–134.
13. Гиневский, А.С. Аэроакустические взаимодействия / А.С.Гиневский, Е.В.Власов. – М.: Машиностроение, 1978. – 177 с.

14. Глушков, А.Н. Канцерогенез: основные понятия, источники и классификация канцерогенов / А.Н.Глушков // Медицина в Кузбассе. –2003. –№2. С. 8-12.
15. Горбунов, Г.М. Выбор параметров и расчет основных камер сгорания ГТД / Г.М.Горбунов. – М.: МАИ, 1972. – 208 с.
16. ГОСТ 1012-72. Бензины авиационные. Технические условия.
17. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия.
18. ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия.
19. ГОСТ 12308-89. Топлива термостабильные Т-6 и Т-8В для реактивных двигателей. Технические условия.
20. ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут.
21. ГОСТ 8.207-76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений.
22. Дикун, П.П. Исследование тонкой структуры спектра флуоресценции 3,4-бензпирена для повышения степени достоверности его определения / П.П.Дикун // Вопросы онкологии. – 1959. – Т.5, № 12. – С.672–677.
23. Дикун, П.П. К вопросу о методике отбора проб при изучении источников загрязнения атмосферы канцерогенными ПАУ / П.П.Дикун, Н.Д.Красницкая, Л.К.Гун // Практические и научные основы профилактики канцерогенных воздействий. – Л., 1984. – С.79–85.
24. Ивлиев, А.В. Применение спектрально-флуоресцентного метода количественного определения эмиссии бенз(а)пирена ГТД / А.В.Ивлиев, В.Г.Розно // Горение в потоке. – Казань: КАИ, 1982. – С.65–68.
25. Канило, П.М. Эмиссия полициклических ароматических углеводородов с продуктами сжигания углеводородных смесей // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т.20, № 5. – С.64–68.
26. Канило, П.М. Энергетические и экологические характеристики ГТД при использовании углеводородных топлив и водорода / П.М.Канило, А.Н.Подгорный, В.А. Христинич. – Киев: Наукова Думка, 1987. –224 с.
27. Канцерогенные вещества: Материалы Международного агентства по изучению рака / пер. с англ. А.Ф.Карамышевой. – М.: Медицина, 1987. – 336 с.
28. Киреев, Г.В. Сравнительная характеристика тепловых электростанций как источника загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном / Г.В.Киреев, С.Д.Задолинная, Е.В.Резанова // Гигиена и санитария. – 1996. – № 6. – С.38–39.
29. Клар, Э. Полициклические углеводороды / Э.Клар – М: Химия, 1971. – Т.1–2.
30. Кормилицин, В.И. Экологические аспекты сжигания топлива в паровых котлах / В.И. Кормилицин. – М.: МЭИ, 1998. – 316 с.
31. Король, А.Н. Хроматографические методы определения полиядерных ароматических углеводородов в окружающей среде / А.Н. Король, Л.С. Лысюк // Журнал аналитической химии. – 1979. – Т.XXXIV, Вып. 3. – С.577–590.
32. Корягин, В.А. Сжигание водотопливных эмульсий и снижение вредных выбросов / В.А. Корягин. – СПб.: Недра, 1995. – 304 с.
33. Кузнецов, В.Р. Турбулентность и горение / В.Р.Кузнецов, В.А.Сабельников. –

М.: Наука, 1986. – 288 с.

34. Лавров, Н.В. Процессы горения топлива и защита окружающей среды / Н.В.Лавров, Э.И.Розенфельд, Г.П.Хаустович. – М.: Металлургия, 1981. – 240 с.
35. Лавров, Н.В. О механизме образования бенз(а)пирена / Н.В.Лавров, Н.Л.Стасевич, Г.М.Комина // Докл. АН СССР. – 1972. – Т.206, № 6. – С.1363–1366.
36. Левин, А.М. Принципы рационального сжигания газа / А.М.Левин. – Л.: Недра, 1977. – 247 с.
37. Лефевр, А. Процессы в камерах сгорания ГТД / А. Лефевр – М.: Мир, 1986. – 566 с.
38. Литвинов, Н.Н. Гигиеническая классификация канцерогенных веществ и возможности ее использования в профилактике канцерогенных воздействий / Н.Н.Литвинов // Гигиена и санитария. – 1985. – № 6. – С.10–13.
39. Лукачев, С.В. О воспроизводимости результатов измерения концентрации бенз(а)пирена в продуктах сгорания ГТД / КуАИ / С.В.Лукачев, В.Г.Розно. – Куйбышев, 1990. – 16 с. – Деп. в ЦНТИ ГА 07.05.90, № 805-ГА.
40. Лукачев, С.В. О выбросе бенз(а)пирена с отработавшими газами ГТД, работающего на природном газе / С.В.Лукачев, В.Г.Розно // Изв. вузов. Сер. Авиационная техника. – 1991. – № 1. – С.98–100.
41. Мариненко, Е.Е. Экологические характеристики сжигания биогаза и природного газа / Е.Е.Мариненко, Г.П.Комина. – М.: ВНИИЭгазпром, 1992. – 40 с.
42. Кньшц, Ю.А. Методические рекомендации по отбору и анализу проб продуктов сгорания авиационных ГТД на содержание бенз(а)пирена / Ю.А.Кньшц, С.В.Лукачев, А.В.Ивлиев [и др.]. – КуАИ. – Куйбышев, 1988. – 20 с.
43. Милукайте, А.А. Применение вибрации и ультразвука для экстракции бенз(а)пирена (БП) из атмосферных проб / А.А. Милукайте // Защита атмосферы от загрязнения. – Вильнюс, 1978. – Вып. 4. – С.59–62.
44. Нормативные данные по предельно допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды: справ. материал. – СПб.: НТИЦ «Амекос», 1994. – 233 с.
45. О некоторых особенностях образования токсичных и агрессивных продуктов горения газа и мазута / В.П.Васильев, Л.М.Цирульников, Р.А.Кадыров [и др.] // Теплоэнергетика. – 1983. – № 3. – С.60–62.
46. О содержании канцерогенных веществ в уходящих газах при сжигании газа и мазута / Л.М.Цирульников, В.Г.Коннохов, И.Н.Димант [и др.] // Теплоэнергетика. – 1976. – № 9. – С.32–35.
47. О спектральном составе ПАУ в выхлопе ГТД / С.В.Лукачев, В.Г.Розно, Г.А.Смирнов [и др.] // Изв. вузов. Сер. Авиационная техника. – 1990. – № 2. – С.97–99.
48. Об особенностях образования бенз(а)пирена в камерах сгорания авиационных ГТД / Ю.А.Кньшц, А.А.Горбатко, А.В.Ивлиев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т.24, № 6. – С.33–37.
49. Обеспечение достоверности проб отработавших газов для определения содержания в них бенз(а)пирена / Ю.А.Кньшц, А.А.Горбатко, А.В.Ивлиев [и др.] / КуАИ.

- Куйбышев, 1989. – 19 с. – Деп. в ЦНТИ ГА 17.05.89., № 741-ГА.
- 50.** Образование бенз(а)пирена в котельных установках. Экологические проблемы малой энергетики / В.Ф.Байбуз, Г.П.Гладышев, В.Ю.Зицман [и др.] – препринт №3-408. – М.: Объединенный ИВТАН, 1997. – 62 с.
- 51.** Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив / Ф.Г.Бакиров, В.М.Захаров, И.З.Полепук, [и др.]. – М.: Машиностроение, 1989. – 128 с.
- 52.** Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени / под ред. Н.А.Чигира. – М.: Машиностроение, 1981. – 407 с.
- 53.** Определение канцерогенного углеводорода бенз(а)пирена в отработавших газах бензиновых двигателей легковых автомобилей при испытании по «Европейскому циклу» / Л.М.Шабад, А.Я.Хесина, Г.А.Смирнов [и др.] // Гигиена и санитария. – 1976. – № 10. – С.50–53.
- 54.** Определение концентрации бенз(а)пирена в отработавших газах газотурбинных двигателей и возможные пути ее снижения / П.М.Канило, А.В.Лутай, В.П.Рябека [и др.] // Рабочие процессы в камерах сгорания воздушно-реактивных двигателей. – Казань: КАИ, 1987. – С.36–45.
- 55.** Опыт и перспективы исследования химических канцерогенов в окружающей среде / М.Г.Шадала, Н.Я.Янышева, И.С.Киреева [и др.] // Гигиена и санитария. – 1985. – № 6. – С.7–10.
- 56.** Отбор проб отработавших газов для определения их канцерогенности / Ю.А.Кныш, А.А.Горбатко, А.В.Ивлиев [и др.] // Изв. вузов. Сер. Авиационная техника. – 1989. – № 4. – С.44–47.
- 57.** Оценка выброса канцерогенных ПАУ с отработавшими газами автомобилей / З.Ю.Бульчева, В.Ф.Кутенев, Б.А.Руденко [и др.] // Труды НАМИ. Сер. Природные ресурсы и окружающая среда. – 1984. – С.123–128.
- 58.** Полициклические ароматические углеводороды в выхлопных газах автомобилей при испытаниях по европейскому ездовому циклу / А.Я.Хесина, Г.А.Смирнов, Л.М.Шабад [и др.] // Гигиена и санитария. – 1978. – № 6. – С.44–48.
- 59.** Пустыльник, Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений / Е.И.Пустыльник. – М.: Наука, 1968. – 290 с.
- 60.** Расчет турбулентного диффузионного факела горения с учетом пульсаций концентраций и архимедовых сил / В.Р.Кузнецов, А.Б.Лебедев, А.Н.Секундов [и др.] // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1977. – №1. – С.30–40.
- 61.** Результаты разработки метода определения содержания 3,4-бензпирена и комплекса канцерогенных и токсичных ПАУ в природных средах / М.Кертес, А.Хорват, Ф.Ласко [и др.] // Проблемы фоновый мониторинга состояния природной среды. – 1986. – Вып. 4. – С.277–283.
- 62.** Руденко, Б.А. Газохроматографическое определение некоторых полиядерных ароматических углеводородов в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания / Б.А.Руденко, З.Ю.Бульчева // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. XXXVIII, Вып. 2. – С.313–318.

63. Соколова, Я.И. О составе полициклических ароматических углеводородов в продуктах сгорания / Я.И.Соколова, Л.М. Цирульников, В.Г. Конюхов // Теплоэнергетика. – 1983. – № 4. – С.17–19.
64. Справочник химика. Дополнительный том: Номенклатура органических соединений. Техника безопасности. Сводный предметный указатель / под. ред. Б.П.Никольского. – Л.: Химия, 1968. – 508 с.
65. Ставров, О.А. Анализ современного уровня и тенденции энергоиспользования на автомобильном транспорте ведущих капиталистических стран / О.А.Ставров // Итоги науки и техники. Сер. Автомобильный и городской транспорт. – М.: ВИНТИ, 1988. – Т.12. – С.5–53.
66. Теплицкая, Т.А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей / Т.А.Теплицкая. – М.: МГУ, 1971. – 78с.
67. Теплицкая, Т.А. Методы количественного анализа ПАУ для фоновго мониторинга загрязняющих веществ / Т.А.Теплицкая // Проблемы фоновго мониторинга состояния природной среды. – 1986. – Вып. 4. – С.257–262.
68. Урывский, А.Ф. Численное решение уравнений химической кинетики диагонально неявными методами Рунге-Кутты / Урывский А.Ф. – Куйбышев, / КуАИ 1990. – 23 с. – Деп. в ВИНТИ 15.03.90., № 1417–В90.
69. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив / Н.Ф.Дубовкин, В.Г.Маланичева, Ю.П.Массур [и др.]. – М.: Химия. – 240 с.
70. Химия горения: пер. с англ. / Под ред. У.Гардинера, мл. – М: Мир, 1988. – 464 с.
71. Шабад, Л.М. Благостогенная опасность химических загрязнений среды обитания человека / Л.М.Шабад // Итоги науки и техники. Сер. Токсикология. – М: ВИНТИ, 1978. – Т.9. – С.7–58.
72. Шабад, Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде / Л.М.Шабад – М.: Медицина, 1973. – 367 с.
73. Шпольский, Э.В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применение / Э.В. Шпольский // Успехи физических наук. – 1960. – Т.71, Вып. 2. – С.215–241.
74. Шпольский, Э.В. Новые данные о природе квазилинейчатых спектров органических соединений / Э.В. Шпольский // Успехи физических наук. – 1963. – Т.80, Вып. 2. – С.225–279.
75. Яньшева, Н.Я. К вопросу о закономерностях временного распределения концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе крупных городов / Н.Я.Яньшева, И.С.Киреева, М.Кертес // Гигиена и санитария. – 1989. – № 6. – С.4–8.
76. Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures / M.Frenklach, D.W.Clary, T.Yuan et al. // Combustion Science and Technology. – 1986. – V.50, № 1–3. – P.79–115.

Учебное издание

*Лукачев Сергей Викторович,
Матвеев Сергей Геннадьевич,
Орлов Михаил Юрьевич.*

**ВЫБРОС КАНЦЕРОГЕНОВ ПРИ СЖИГАНИИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ**

Учебное пособие

Редакторская обработка
Доверстка

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 10,0.

Тираж 120 экз. Заказ . ИП- ж 112/2007

Самарский государственный
аэрокосмический университет.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского государственного
аэрокосмического университета.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.