

УДК 669.85/86+502.7

## МИНИМИЗАЦИЯ КАНЦЕРОГЕННОЙ ОПАСНОСТИ АВТОМОБИЛЕЙ

**П.М. Канило, профессор, д.т.н., К.В. Костенко, научн. сотр.,  
М.В. Сарапина, ассистент, к.т.н., ХНАДУ**

*Аннотация.* Проанализированы особенности образования канцерогенных углеводородов при сжигании углеводородных, в том числе высокоароматизированных, топлив. Рассмотрены пути и методы минимизации экокканцерогенной опасности автомобилей.

*Ключевые слова:* углеводородные топлива, ароматические и полиароматические углеводороды, водород, автомобили с двигателями внутреннего сгорания, отработавшие газы, канцерогенные углеводороды, бенз(а)пирен, оксиды азота, твердые частицы, экокканцерогенная опасность.

## МІНІМІЗАЦІЯ КАНЦЕРОГЕННОЇ НЕБЕЗПЕКИ АВТОМОБІЛІВ

**П.М. Каніло, професор, д.т.н., К.В. Костенко, наук. співроб.,  
М.В. Сарапіна, асистент, к.т.н., ХНАДУ**

*Анотація.* Проаналізовано особливості утворення канцерогенних вуглеводнів при спалюванні вуглеводневих, у тому числі високоароматизованих, палив. Розглянуто шляхи і методи мінімізації екокканцерогенної небезпеки автомобілів.

*Ключові слова:* вуглеводневі палива, ароматичні та поліароматичні вуглеводні, водень, автомобілі з двигунами внутрішнього згорання, відпрацьовані газы, канцерогенні вуглеводні, бенз(а)пірен, оксиди азоту, тверді частки, екокканцерогенна небезпека.

## MINIMIZATION OF CARCINOGENIC DANGER OF AUTOMOBILES

**P. Kanilo, Professor, Doctor of Technical Science, K. Kostenko, researcher,  
M. Sarapina, assistant, Candidate of Technical Science, KhNAHU**

*Abstract.* The features of carcinogenic hydrocarbons formation during the process of hydrocarbon fuels combustion including high-aromatized ones are analyzed. Ways and methods of minimization of ecocarcinogenic danger caused by automobiles are considered.

*Key words:* hydrocarbon fuels, aromatic and polyaromatic hydrocarbons, hydrogen, automobiles with combustion engines, exhaust gases, carcinogenic hydrocarbons, benzo(a)pyrene, nitric oxides, particulate pollutant, ecocarcinogenic danger.

### Введение

Проблема канцерогенного загрязнения окружающей среды (ОС), в первую очередь атмосферы крупных городов, является одной из наиболее острых и наименее решаемых среди всех экологических проблем. Считается, что ~ 90 % содержащихся в ОС канцерогенных углеводородов (КУ) приходится на источники, обусловленные горением. При этом

автотранспорт с двигателями внутреннего сгорания (ДВС) является определяющим техногенным источником загрязнения атмосферы городов канцерогенно-мутагенными ингредиентами (КМИ). Индикатором наличия КУ в ОС и отработавших газах (ОГ) автомобилей в международной практике принят бенз(а)пирен (БП – C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>). Следует особо отметить, что в условиях ОС многие КУ, включая БП, совместно с оксидами азота

(NO<sub>x</sub>) синтезируют нитроканцерогенные соединения, обладающие мутагенными свойствами, т.е. способные нарушать генетические программы клеток и вызывать в организме человека изменения наследственных свойств. Установлено также, что мелкодисперсные твердые (сажистые) частицы (ТЧ), сорбируя КУ, являются не только их носителями, но и многократно усиливают их канцерогенное воздействие на организм человека.

### Анализ публикаций

Экоканцерогенная опасность (ЭКО) автомобилей в основном (~ на 95 %) характеризуется двумя парами супертоксикантов: (КУ + NO<sub>x</sub>) и (КУ + ТЧ), выбрасываемых с ОГ двигателей [1–4]. По мнению медиков, именно канцерогенные вещества в атмосфере больших городов ~ на 80 % определяют риск возникновения злокачественных опухолей у людей [5]. Поэтому внимание к проблеме загрязнения среды человека КМИ во всем мире растет. Следует особо отметить, что стремительное увеличение количества автомобилей и их дизелизация, расширение использования высокоароматизированных топлив, а также увеличение доли использования устаревших автомобилей, автомобилей с неисправными ДВС, усугубляет решение отмеченных проблем. В настоящее время в городах Украины с развитым автомобильным транспортом среднесуточные концентрации БП в атмосфере превышают на порядок указанные концентрации БП в сельских районах. В местах же интенсивного движения автотранспорта концентрация БП в воздухе превышает допустимый уровень на два и более порядка [4, 6]. Такой уровень роста загрязнения среды КМИ может привести к тому, что затраты на восстановление здоровой среды обитания и излечение «большого населения» могут стать одной из самых крупных статей экономики мира.

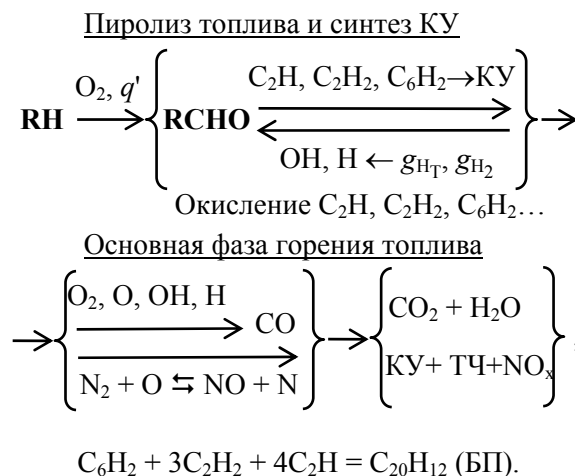
### Цель и постановка задачи

Провести комплексный анализ механизмов и характерных особенностей образования КУ при гомогенном и диффузионном сжигании углеводородно-воздушных смесей, в том числе при использовании высокоароматизированных нефтяных топлив. Оценить уровни образования КУ (БП) при сжигании комбинированных топлив (с добавками как синтетических углеводородных топлив, так и водоро-

да). Рекомендовать рациональные пути и методы минимизации канцерогенной опасности автотранспортных средств с ДВС.

### Анализ схем и механизмов образования канцерогенных углеводородов при сжигании углеводородных топлив

Исследование закономерностей образования КУ (БП) при горении углеводородных топлив (в основном алифатических углеводородов) проводилось по двум направлениям. Во-первых, на основе отдельных экспериментальных результатов и общих представлений о механизмах протекания химических реакций были предложены следующие гипотетические схемы образования БП (ТЧ, NO<sub>x</sub>).



Во-вторых, с помощью термодинамического расчета анализировались равновесные значения концентраций отдельных компонентов продуктов сгорания, участие которых в синтезе БП считалось наиболее вероятным [2, 4].

В работе [7] высказаны следующие предположения для образования БП. При температуре ~ 1000 К обычные углерод-углеродные (С–С) и углерод-водородные (С–Н) связи могут разрываться с образованием свободных радикалов, в то время как ароматические кольца остаются относительно устойчивыми. В результате насыщенные углеводороды с длинной цепью и их радикалы распадаются на фрагменты, способные к последующему синтезу. На основе этих выводов предложена схема синтеза БП, в которой на первом этапе непредельные алифатические углеводороды с наличием двойных или тройных связей (ацетилен – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, дивинил – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> и т.д.), являющиеся либо непосредственно топливом, либо продуктом пиролиза исходного топли-

ва, претерпевают процесс удлинения цепи, приводящий к образованию промежуточного соединения с углеродным скелетом C<sub>6</sub>-C<sub>4</sub>. В результате циклизации и дегидрирования (при повышенных температурах) образуется молекула БП (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) (рис. 1).

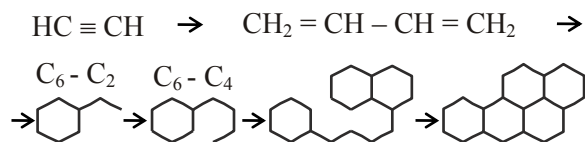
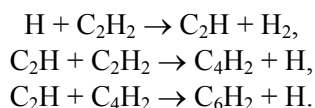


Рис. 1. Схема образования бенз(а)пирена по Г.М. Беджеру

В работе [8], рассматривая образование БП (КУ) как один из начальных этапов процесса сажеобразования, предложена следующая схема синтеза БП. Вначале из C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> по радикально-цепному механизму образуется молекула триацетилена (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) согласно следующей схеме



Одновременно, в процессе реагирования, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> превращается в бирадикал ацетилена (-CH=CH-) и сложный радикал с тремя свободными валентностями (-CH=C=), что объясняет его высокую реакционную способность. Далее триацетилен, легко вступающий в реакцию полимеризации, может образовать полирадикал, представляющий собой зародыш сажи. Рост зародыша частиц происходит за счет присоединения углеводородных частиц C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H. Авторы работы [8] предложили одну из возможных схем синтеза БП (рис. 2).

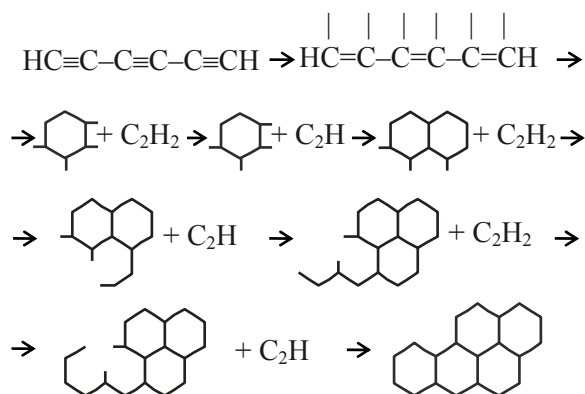
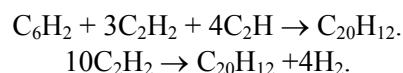
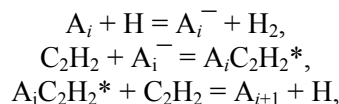


Рис. 2. Схема образования бенз(а)пирена из зародыша сажи по Н.В. Лаврову  
При этом суммарное и балансовое уравнения

процессов образования БП из ацетилена записываются следующим образом:



В работе [4] образование БП описано цепочкой реакций полимеризационного типа



где A<sub>i</sub> – ароматическая молекула, содержащая i ароматических колец; A<sub>i</sub><sup>-</sup> – ароматический радикал, образующийся при отрыве атома Н от A<sub>i</sub>; A<sub>i</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>\*</sup> – радикал, образующийся в результате присоединения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> к A<sub>i</sub><sup>-</sup>.

Итак, на основе механизмов образования сажи при горении как алифатических, так и ароматических углеводородов, представлена упрощенная схема синтеза БП (рис. 3).

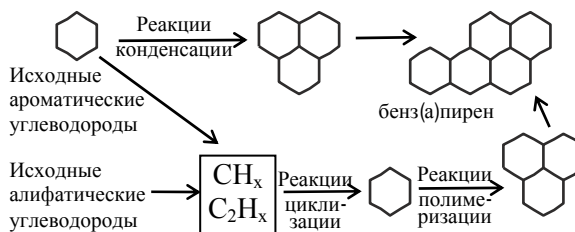


Рис. 3. Упрощенная схема образования БП при горении алифатических и ароматических углеводородов

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 и температуре смеси в зоне горения и другим локальным параметрам рабочего процесса, из продуктов пиролиза в результате реакций циклизации и полимеризации синтезируется КУ (БП). При горении высокоароматизированных топлив образование БП идет двумя путями: как посредством прямой конденсации бензольных колец, так и в результате распада ароматических структур на углеводородные фрагменты, которые затем полимеризуются с образованием БП и других КУ.

В работе [9] изложена схема образования БП,

в которой важную роль играют радикалы углеводородов с двумя свободными связями атомов углерода ( $\cdot\text{C}=\text{CH}_2$ ;  $\cdot\text{C}=\text{C}_3\text{H}_4$ ;  $\cdot\text{C}=\text{C}_5\text{H}_6$ ), обладающие высокой реакционной способностью. Анализ указанной схемы синтеза БП, с учетом принятых допущений, позволил авторам сформулировать следующее модельное дифференциальное уравнение для изменения концентрации БП

$$\frac{d[C_{\text{БП}}]}{dt} \cong k_1[C_{\text{C}_2\text{H}_2}]^m - k_2[C_{\text{C}_2\text{H}_2}]^n[C_{\text{БП}}],$$

где первое слагаемое правой части описывает образование БП из  $\text{C}_2\text{H}_2$ , второе – переход БП в более тяжелые ПАУ; константы  $k_1$  и  $k_2$  – определяются экспериментально, а показатели степени имеют порядок:  $m \sim 5$ ,  $n \sim 2$  и уточняются опытными данными.

В работах [10, 11] сделана попытка рассмотрения условий образования БП на базе термодинамических расчетов равновесных составов. В результате расчетов показано, что с увеличением суммарного коэффициента избытка воздуха  $\bar{\alpha}$  ( $\bar{\alpha} = G_{\text{B}} / (G_{\text{T}} L_0)$ , где  $G_{\text{B}}$  и  $G_{\text{T}}$  – соответственно расходы воздуха и топлива через камеру сгорания (КС);  $L_0$  – стехиометрический коэффициент) концентрации  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  уменьшаются. Влияние температуры на концентрации  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  качественно согласуется с ее влиянием на уровни концентраций БП. Участие радикалов  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  термодинамически вероятно при повышенных температурах и  $\bar{\alpha} = 0,6 - 0,9$ . Поэтому делается вывод о преобладающей роли ацетилена и этилена в образовании БП в низкотемпературной области горения, в соответствии со следующими реакциями образования дивинила, стирола и БП:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6$ ;  $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_8 + 2\text{H}_2$ ;  $3\text{C}_8\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{12} + 2\text{C}_2\text{H}_6$ , которые могут протекать при относительно низких температурах (до 1650 К). Для высокотемпературной зоны горения становится вероятным участие  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  в начальных стадиях образования БП по механизмам, изложенным в работах [7, 8].

Таким образом, анализ схем и механизмов синтеза БП при горении углеводородных топлив (УВТ) показывает, что уровни образования БП определяются концентрациями продуктов пиролиза исходного топлива, среди которых важную роль играет ацетилен. Вместе с тем предложенные модели описывают механизмы синтеза БП на качественном

уровне. Однако рядом экспериментальных исследований [4, 9, 11] установлено, что образование БП определяется не только процессами смешения, но и кинетикой химических реакций. Поэтому подходы, основанные на рассмотрении равновесных составов при диффузионном горении топлив, в данном случае не корректны и требуют учета кинетических особенностей синтеза КУ. Для дальнейшего, более глубокого, понимания механизмов образования БП (КУ) при сжигании УВТ, особенно высокоароматизированных топлив, и отработки методов снижения уровней их выбросов с продуктами сжигания топлив требуется проведение детальных экспериментальных исследований, как в модельных условиях, так и на реальных объектах.

#### Результаты экспериментальных исследований по выявлению закономерностей образования КУ при сжигании УВТ

При сжигании УВТ, в том числе в КС ДВС, реализуются условия для образования различных токсичных ингредиентов, а также для синтеза тяжелых углеводородов, в том числе КУ. Анализ результатов экспериментальных исследований по выявлению закономерностей образования КУ (БП), как при сжигании предварительно подготовленных топливно-воздушных смесей (ТВС), так и в условиях диффузионного пламени, показывает, что уровни образования БП зависят от: вида используемого топлива, качества смеси-образования, состава ТВС (соотношения воздух/топливо), организации процессов сжигания топлива в КС, включая интенсивность диффузионных процессов и время пребывания ТВС в зоне горения, а также ряда других, в том числе и конструктивных параметров КС. При этом одним из особо значимых факторов является химический состав (массовое содержание водорода, АУ, ПАУ) и структура используемых топлив. Канцерогенность продуктов сгорания УВТ (при неизменных характеристиках процесса горения) в основном определяется содержанием в топливе АУ, особенно ПАУ, а соответственно – и водорода. На рис. 4 [11] представлены экспериментальные данные по уровням образования БП при сжигании гомогенной изооктано-воздушной смеси с добавками ароматических и полиароматических углеводородов.

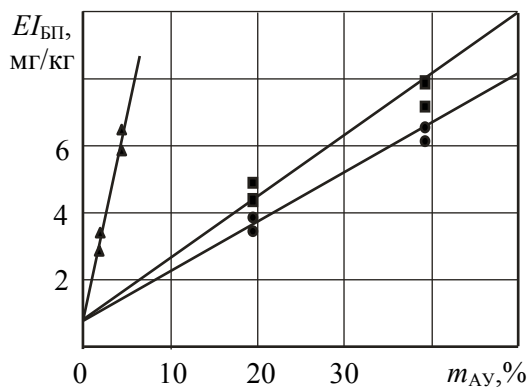


Рис. 4. Зависимость выхода БП от массового содержания ароматических углеводородов в ТВС ( $\alpha = 0,5$ ;  $\tau_{пр.} = 10$  мс) с добавками:  $\bullet$  – толуола;  $\blacksquare$  – бензола;  $\blacktriangle$  –  $\alpha$ -метилнафталина (ПАУ)

Из приведенных данных следует, что увеличение доли АУ, особенно ПАУ, в ТВС приводит к существенному росту уровней образования БП. Оказалось, что в условиях, соответствующих проводимому эксперименту, добавка всего 0,7 мг ПАУ к килограмму изооктана увеличивает уровень выброса БП с продуктами сжигания с 0,8 до 2,7 мг/кг топлива, т.е. более чем в три раза. Следует при этом отметить, что рост уровней образования БП усиливается в ряду моноциклические – бициклические – полициклические АУ. В нефтяных моторных топливах, производимых по современным технологиям, существенно увеличена доля АУ, и особенно ПАУ, поэтому, как отмечалось ранее, изучаемые процессы по уровням образования БП и ТЧ при сжигании указанных топлив в КС автомобильных ДВС предельно актуальны. В соответствии с этим закономерен вывод, что, с точки зрения уменьшения канцерогенной опасности автомобилей с ДВС, необходимо уменьшать не только суммарное содержание АУ в моторных топливах, но особенно – долю ПАУ.

Установлено также, что при сжигании предварительно подготовленной пропано-воздушной смеси продукты пиролиза исходного топлива достигают стабильного значения за время  $\tau_{пр.} \approx 1$  мс и в дальнейшем их концентрация лишь незначительно снижается. Образование БП (КУ) начинается после некоторого индукционного периода, и его концентрация достигает максимального значения при  $\tau_{пр.} \approx 15$  мс. Появление сажи наблюдается с некоторой задержкой по времени после БП, что согласуется с со-

временными представлениями об образовании КУ (БП) как промежуточных веществ в процессе синтеза сажистых частиц. При этом значимые концентрации БП ( $C_{БП} > [ПДК_{БП}]_{р.з.}$ ) наблюдаются (рис. 5) только при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha < 0,6$  и в области максимальной концентрации продуктов пиролиза УВТ.

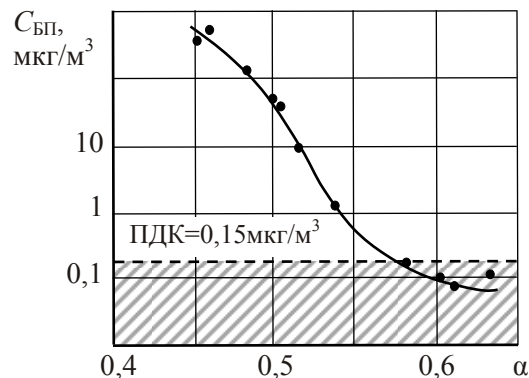


Рис. 5. Влияние  $\alpha$  на  $C_{БП}$  при горении предварительно подготовленных пропано-воздушных смесей ( $\tau_{пр.} = 30$  мс)

Исследование закономерностей образования БП при диффузионном сжигании УВТ показало [11–16], что характерное время реакций синтеза БП имеет сопоставимый порядок с временем диффузии, т.е. при разработке практических рекомендаций, направленных на снижение уровней концентраций БП в зоне горения УВТ, необходимо учитывать кинетику протекающих химических реакций. При традиционном диффузионном сжигании УВТ в КС, характеризуемом начальной неоднородностью горючей смеси и связанной с ней пульсацией  $\alpha_{л}$  относительно среднего значения ( $\bar{\alpha}$ ), приводят к лавинообразному увеличению концентраций БП в областях, где  $\alpha_{л} < 0,6$ , что затем отражается на среднем уровне  $C_{БП}$  в выходном сечении КС (рис. 6 [4]). Из рис. 6 видно, что для предварительно подготовленной (гомогенной) ТВС при  $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) = 0$   $C_{БП}$  не превышает уровня фона ( $[ПДК_{БП}]_{р.з.} = 0,15 \text{ mg/m}^3$ ). Перепуск части топлива (до 10 % от  $G_{T\Sigma}$ ) через второй контур КС приводит к росту выхода БП более чем на порядок (до  $2 \text{ mg/m}^3$ ). Максимальное значение  $\langle C_{БП} \rangle_{\text{макс}} \approx 3 \text{ mg/m}^3$  наблюдается при  $(G_{T2}/G_{T\Sigma}) \approx 0,2$ . В дальнейшем  $C_{БП}$  в продуктах сгорания падает, что связано, видимо, с процессами выгорания КУ ( $\alpha_1 > 1$ ). Однако абсолютный уровень  $\langle C_{БП} \rangle$  для  $\alpha_{\Sigma} = 1,0$  на два порядка ниже, чем при  $\alpha_{\Sigma} = 0,5$  при любом

уровне начальной неоднородности ТВС. Обеднение ТВС, т.е. увеличение  $\bar{\alpha}$ , приводит к снижению фактического уровня выбросов БП даже при наличии высокой начальной неоднородности ТВС.

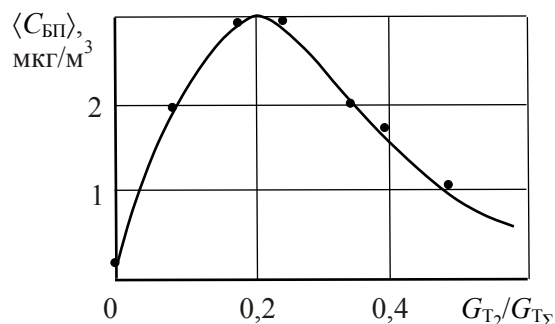


Рис. 6. Влияние вторичного топлива ( $G_{\text{T2}}/G_{\text{T1}}$ ) на концентрацию БП ( $\alpha_{\Sigma} = 1$ ;  $\tau_{\text{пр.}} = 30$  мс); топливо –  $\text{C}_3\text{H}_8$

Таким образом, начальная неоднородность распределения топлива в ТВС является важнейшим фактором, определяющим уровни образования КУ (БП) в КС для заданного среднего состава смеси. При гомогенизации

(даже частичной) ТВС или даже при распылении топлива воздухом исключаются (или уменьшаются) «обогащенные» топливом зоны с локальными значениями  $\alpha_{\text{л}} < 0,1 - 0,6$ ; при этом кислород в корневой области факела препятствует интенсивному образованию КУ (БП), окисляя образующиеся «зародыши» ароматических колец.

При значениях  $\alpha_{\Sigma} = 1,8$  в диффузионной КС газотурбинного типа уровни БП в ОГ снижаются ~ в 2 раза, а  $\text{NO}_x$  ~ в 3 раза (рис. 7). Таким образом, при сжигании обедненных ТВС происходит существенное уменьшение уровней образования супертоксикантов ( $\text{NO}_x$  и БП), а также ТЧ, но снижается полнота выгорания топлива ( $\eta_{\text{T}}$ ). Добавки водорода к обедненным ТВС обеспечивают эффективную работу КС с высоким показателем  $\eta_{\text{T}}$ . При этом авторами работ [1–3] обнаружено ингибирующее воздействие водорода на процессы образования БП (рис. 7). При добавке к ТВС ~ 10 % масс водорода эмиссия БП с ОГ снижается на порядок, а расход нефтяного топлива (керосина) – на 40 %.

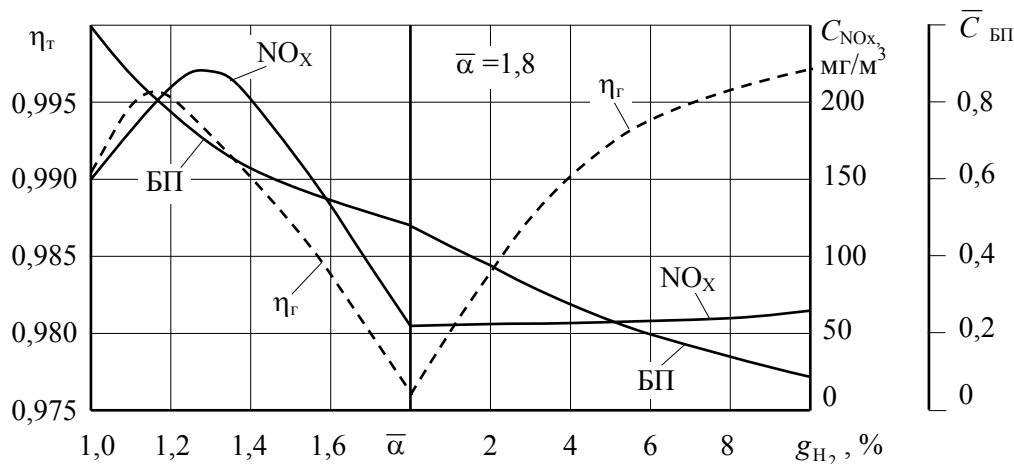


Рис. 7. Изменение уровней выбросов БП и  $\text{NO}_x$  с продуктами сжигания обедненных керосино-воздушных и керосино-водородно-воздушных смесей

Использование обедненных углеводородно-водородно-воздушных смесей обеспечивает снижение уровней выбросов БП с продуктами сжигания топлив на порядок и более, а уровней выбросов  $\text{NO}_x$  ~ в 3 раза при обеспечении высокой полноты выгорания топлива. Таким образом, использование на автотранспортных средствах модернизированных ДВС (с повышенной степенью сжатия воздуха), работающих на обедненных ТВС с повы-

шенным содержанием водорода (добавки к ТВС водорода, природного газа, метанола или продуктов их конверсии), является одним из важнейших путей минимизации экоканцерогенной опасности автомобилей при одновременном повышении их эксплуатационной топливной экономичности.

Ранее отмечалось, что значительное влияние на канцерогенную опасность автомобилей с

ДВС оказывает вид топлива, в том числе структура его молекул и групповой состав, включая уровни содержания АУ, и особенно ПАУ, а также соответствующую их содержанию массовую долю водорода. В нефтяных моторных топливах, производимых по современным технологиям, значительно увеличена доля АУ и ПАУ при соответствующем снижении массового содержания водорода. Так, при увеличении доли АУ в дизельном топливе с 30 до 50 % массовое содержание водорода уменьшается с 13,5 до 12 %. В подтверждение к вышеизложенному в табл. 1 приведены усредненные экспериментальные данные по уровням выбросов БП и ТЧ с ОГ легковых автомобилей с дизелями при их испытании по Европейскому городскому ездовому циклу в зависимости от содержания АУ в дизельных топливах.

Таблица 1 Экспериментальные данные

Легковые дизельные автомобили	Содержание АУ в топливах, %		
	21,2	32,4	56,6
	ТЧ, г/км / БП, мкг/км		
1. Oldsmobile Delta 88 diesel	0,23 0,30	0,24 0,34	1,53 16,8
2. Peugeot 505 D	0,18 0,29	0,20 0,32	0,94 24,2

Из приведенных данных следует, что процессы образования и уровни выбросов БП (по сравнению с ТЧ) более чувствительны к росту содержания АУ в топливах и, соответственно, к снижению содержанию водорода в них. Так, при увеличении содержания АУ в дизельном топливе с 32 до 57 % (при соответствующем снижении массовой доли водорода до 11,5 %) уровни выбросов ТЧ с ОГ автомобиля увеличились в 6 раз, а уровни БП – в 50 раз. На основании изложенного можно предположить, что при увеличении в дизельном топливе массовой доли АУ ( $g_{AU} > 30\%$ ) массовые уровни выбросов БП с ОГ автомобилей (при неизменности других параметров процессов горения топлива в КС) могут возрастать (относительно базового значения при  $g_{AU} = 30\%$ ) в среднем на

$$\Delta m_{\text{БП}} \approx [m_{\text{БП}(i)} - m_{\text{БП}(AU=30\%)}] \approx k_i [g_{AU(i)} - 30], \text{ мкг/км,}$$

где  $k_i$  находится в диапазоне 0,7–1 и уточняется экспериментально.

Указанные две характеристики нефтяного

топлива (массовые уровни содержания АУ и водорода) могут быть объединены в едином показателе топлива – «активном содержании водорода», который позволит оценивать усредненные данные по уровням выбросов БП с ОГ автомобилей при использовании нефтяных топлив с содержанием АУ больше 30 %. При этом показатель массового содержания водорода в дизельном топливе при  $g_{AU} = 30\%$  может быть принят за базовый  $[g_{\text{H}_2}] = 13,5\%$ . Предложен критерий, характеризующий изменение уровней «активного содержания водорода» в дизельных высокоароматизированных топливах ( $g_{AU} > 30\%$ )

$$[g_{\text{H}_2}]_{\text{акт}} \approx \{(g_{\text{H}_2})_i - [(g_{AU})_i - 30]^n\},$$

где  $g_i$  – соответствующие доли водорода и АУ в топливе, %;  $n = 0,4 \pm 0,02$ .

Например, при использовании дизельного топлива с содержанием  $g_{AU} = 50\%$  и, соответственно, массовым содержанием водорода  $g_{\text{H}_2} = 12\%$ , уровень «активного содержания водорода» составит

$$[g_{\text{H}_2}]_{\text{акт}} \approx [12 - (50 - 30)^{0,4}] \approx 8,7\%.$$

Высокоэффективным, с точки зрения повышения энергетических и экологических показателей автомобилей с ДВС, может быть совместное использование высокоароматизированных нефтяных топлив с добавками водорода. На рис. 8 приведена расчетная номограмма взаимосвязей между уровнями содержания водорода в высокоароматизированных топливах с  $g_{AU} > 30\%$  и рационально-минимальными добавками водорода к ТВС с целью снижения выбросов БП (КУ) с ОГ автомобилей с дизелями до базовых уровней (при  $g_{AU} = 30\%$ ).

Как отмечалось ранее, добавки водорода к ТВС ингибируют процессы образования КУ (БП), а при использовании обедненных углеводородно-водородно-воздушных смесей не только существенно (на порядок и более) уменьшаются уровни выбросов БП, но и значительно снижаются уровни выбросов  $\text{NO}_x$  и ТЧ при одновременном повышении эксплуатационной экономичности автомобилей с ДВС [3].



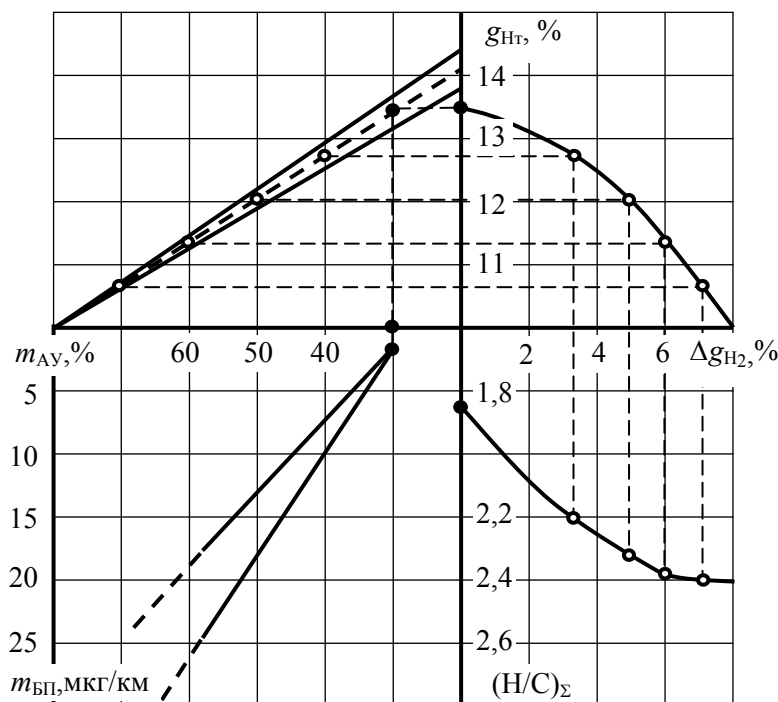


Рис. 8. Определение рационально-минимального уровня добавки водорода к ТВС в зависимости от содержания АУ в высокоароматизированных топливах ( $g_{AU} > 30\%$ )

При этом рационально-минимальная массовая доля добавки водорода ( $\Delta g_{H_2}$ ) по отношению к исходному высокоароматизированному нефтяному топливу может быть оценена по зависимости

$$\Delta g_{H_2} \approx \{[g_{H_2}] - (g_{H_2})_{акт.}\}, \%$$

Например, при использовании дизельного топлива с содержанием  $g_{AU} = 50\%$  и, соответственно,  $(g_{H_2})_{акт.} = 8,7\%$ , уровень рационально-минимальной добавки водорода к анализируемому топливу составит

$$\Delta g_{H_2} = 13,5 - 8,5 = 4,8 \text{ \% мас.}$$

### Выводы

Из представленных данных можно сделать следующие выводы:

1. Проблема канцерогенно-мутагенного загрязнения ОС является одной из наиболее острых и наименее решаемых среди всех экологических проблем. При этом автотранспорт является определяющим техногенным источником загрязнения, в первую очередь атмосферы городов, канцерогенно-мутагенными ингредиентами. Поэтому снижение канцерогенной опасности транспортных средств с ДВС является важнейшим направлением в оздоровлении атмосферы городов и

снижении риска возникновения онко-генетических заболеваний населения. Однако существенный рост численности автотранспортных средств, широкая дизелизация автомобилей, расширение доли автомобилей с изношенными и неисправными двигателями, использование топлив с повышенным содержанием ароматических углеводородов значительно усложняют решение этой проблемы.

2. В высокотемпературных продуктах сгорания топлив, в том числе ОГ автомобильных ДВС, КУ (БП) находятся в трех состояниях: в парообразном, в виде мельчайшей смолистой аэрозоли и в адсорбированном на частицах сажи. Поэтому предельно важным для достоверной оценки уровней содержания БП в ОГ автомобилей является: использование отработанных и надежных методов их улавливания, а также применение современных инструментальных методов их количественного определения, включая газожидкостную и жидкостную хроматографию, спектрально-флуоресцентный метод и т.д.

3. Образование КУ (БП) при горении УВТ представляет собой сложный многостадийный процесс. Рассмотрены механизмы образования (синтеза) БП при сжигании гомогенных смесей алифатических углеводородов с воздухом, из которых следует:



– рост уровней содержания БП в зоне горения наблюдается в диапазоне  $\tau_{пр} = 5\text{--}20$  мс и определяется концентрациями продуктов пиролиза исходного топлива, среди которых важную роль играет ацетилен;

– значимые уровни концентраций БП в зоне горения топлива ( $C_{БП} > [ПДК_{БП}]_{рз}$ ) появляются при пониженных значениях коэффициента избытка воздуха ( $\alpha < 0,6$ );

– добавки к гомогенной горючей смеси АУ, и особенно ПАУ, приводят к резкому увеличению уровней образованию БП (КУ).

4. При диффузионном сжигании газообразных и особенно жидких УВТ создаются наиболее благоприятные условия для синтеза КУ (БП), в том числе вследствие совмещения в объеме КС ДВС газодинамических процессов смесеобразования и диффузионно-кинетических процессов воспламенения и горения ТВС. Уровни образования БП (КУ) существенным образом зависят от: вида топлива, качества их распыления и смесеобразования, интенсивности термогазодинамических и диффузионно-кинетических процессов в КС, времени пребывания ТВС в зоне горения, конструктивных параметров КС и т.д. При распылении жидкого топлива сравнительно большое количество крупных капель топлива сепарируется на периферии КС, т.е. в «холодных» пристеночных зонах, где создаются благоприятные условия для образования КУ (БП), а их окислительные реакции «заморожены». Значимое влияние на уровни образования КУ при диффузионном сжигании конкретного топлива оказывает неоднородность горючей смеси и связанные с ней локальные пульсации коэффициента избытка воздуха относительно своего среднего значения, которые приводят к лавинообразному увеличению концентрации БП (КУ) в областях, где  $\alpha_{л} < 0,6$ , что затем отражается на среднем уровне концентраций БП на выходе из КС ДВС.

5. Показано, что важнейшими путями минимизации канцерогенно-мутагенной опасности транспортных средств с ДВС является:

– поддержание ДВС в технически исправном состоянии;

– ограничение содержания в жидких моторных топливах АУ, и особенно, ПАУ;

– повышение качества распыления топлив и их смесеобразования в КС ДВС;

– использование предварительного (даже частичного) смесеобразования и распыления топлива воздухом;

– применение обедненных горючих смесей ( $\alpha > 1,2$ ) и современных методов их воспламенения, в том числе форкамерно-факельного;

– использование современных адиабатных КС, газообразных и комбинированных топлив, в том числе водорода как основного и дополнительного энергоносителя;

– широкое применение современных методов улавливания ТЧ, на которых сорбируется значительная доля КУ, а также каталитических нейтрализаторов ОГ автомобилей (окислительного, бифункционального и накопительного типов).

### Литература

1. Канило П.М. Автомобиль и окружающая среда / П.М. Канило, И.С. Бей, А.И. Ровенский. – Х.: Прапор, 2000. – 304 с.
2. Канило П.М. Эколого-химические показатели автомобильных ДВС с учетом канцерогенности отработавших газов / П.М. Канило, М.В. Шадрин // Двигатели внутреннего сгорания: сб. научн. тр. – 2006. – № 2. – С. 154–159.
3. Канило П.М. Интегральные эколого-химические показатели автомобилей с поршневыми двигателями / П.М. Канило, М.В. Сарапина // Автомобильный транспорт: сб. научн. тр. – 2007. – Вып. 20. – С. 68–74.
4. Лукачев С.В. Образование и выгорание бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, А.А. Горбатко. – М.: Машиностроение, 1999. – 152 с.
5. Матвеева Н.А. Гигиена и экология человека / Н.А. Матвеева, А.В. Леонов, М.П. Грачева и др. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 304 с.
6. Канило П.М. Проблемы загрязнения атмосферы городов канцерогенно-мутагенными супертоксикантами / П.М. Канило, В.В. Соловей, К.В. Костенко // Вестник ХНАДУ: сб. научн. тр. – 2011. – Вып. 52. – С. 47–53.
7. Беджер Г.М. Химические основы канцерогенной опасности / Г.М. Беджер. – М.: Медицина, 1966. – 124 с.
8. Лавров Н.В. О механизме образования бенз(а)пирена / Н.В. Лавров, Н.Л. Стасевич, Г.М. Комина / Сб. докл. АН СССР. – 1972. – Т. 206. – № 6. – С. 1363–1366.

9. Лукачев С.В. О модернизации процессов образования бенз(а)пирена на основе глобальных реакций / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, А.Ф. Урывский // Известия вузов. Авиационная техника: сб. научн. тр. – 1996. – № 1. – С. 62–64.
10. Ахмедов Р.Б. Технология сжигания горючих газов и жидких топлив / Р.Б. Ахмедов, Л.М. Цирюльников. – Санкт-Петербург: Недра, 1984. – 238 с.
11. Матвеев С.Г. Влияние химического состава топлива на выбросы бенз(а)пирена автомобилями / С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов, И.В. Чечет // Вестник Самарского гос. аэрокосм. ун-та: сб. научн. тр. – 2007. – № 2 (13). – С.134–136.
12. Канило П.М. Пути улучшения экологических показателей автомобилей при использовании высокоароматизированных нефтяных топлив / П.М. Канило, К.В. Костенко, М.В. Сарапина // Автомоб. транспорт: сб. научн. тр. – 2008. – Вып. 22. – С. 31–37.
13. Канило П.М. Снижение канцерогенности отработавших газов транспортных средств / П.М. Канило, К.В. Костенко // Пробл. машиностроения: сб. научн. тр. – 2011. – Т.14, № 6. – С. 73–80.
14. Лукачев С.В. Выброс канцерогенов при сжигании углеводородных топлив / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов. – Самара: Изд-во Самар. аэрокосм. ун-та, 2007. – 160 с.
15. Матвеев С.Г. Взаимосвязь между выбросами сажи и бенз(а)пирена тепловыми двигателями на углеводородном топливе / С.Г. Матвеев // Вестник Самар. аэрокосм. ун-та: сб. научн. тр. – 2009. – № 3(19). – С. 210 – 214.
16. Канило П.М. Минимизация канцерогенной опасности энергоустановок / П.М. Канило, А.Л. Шубенко // Пробл. машиностроения: сб. научн. тр. – 2011. – Т. 14, № 4. – С. 73–80.

Рецензент: Ф.И. Абрамчук, профессор, д.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2013 г.

---