

УДК.504.064.3:57.042

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПАЛЬНОГО НА СКЛАД ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ АВТОМОБІЛІВ

Гомонай В.І., *Лобко В.Ю., Богоста А.С., Ходаковський В.С., Кляп А.В.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

**Закарпатський обласний центр з гідрометеорології МНС України, 88018,*

м. Ужгород, Славянська Набережна,5

Двигун внутрішнього згорання є приладом, в якому теплова енергія перетворюється у механічну роботу $Q \rightarrow A$. Джерелом теплоти може бути будь-яка хімічна сполука, яка здатна окислюватись киснем. В якості таких хімічних речовин можуть слугувати гази: водень, метан, етан, пропан тощо, а також рідкі вуглеводні – бензин та дизельне паливо. Процеси окислення відбуваються при досить високих тисках (вище 6-7 МПа) і при високих температурах (вище 1000 К). Робочий циліндр двигуна фактично є реактором, в якому відбуваються різні хімічні процеси. А тепер розглянемо джерела утворення найбільш небезпечних продуктів, які викидаються двигуном внутрішнього згорання разом з вихлопними газами у повітря. Ідеальним двигуном був би такий, в якому пальне згорає до вуглекислого газу і парів води. Але з різних причин цього не відбувається, і разом з вуглекислим газом і парами води (і азотом) у повітря викидаються дуже токсичні речовини: чадний газ (СО), оксиди азоту (N_xO_y), бензпірени, диоксид сірки (SO_2), формальдегід (CH_2O), сажа.

При аналізі можливих напрямків хімічних перетворень у циліндрі двигуна можна виділити декілька: процеси окислення, розкладання, конденсації тощо. Таким чином, в залежності від природи пального і умов згорання пального можуть утворюватись, крім CO_2 і H_2O , і інші речовини, які забруднюють навколишнє середовище. Слід зауважити, що всі хімічні сполуки, що утворюються в циліндрі двигуна, крім оксидів азоту, однозначно утворюються із пального чи забруднень у ньому. Тільки оксиди азоту можуть утворюватись як безпосередньо із домішок (забруднень у паливі у вигляді амінів RNH_2),

так і безпосередньо із азоту повітря. Пальне у циліндрі двигуна згорає за рахунок кисню, який всмоктується з повітря разом з парами бензину. Повітря містить 20,8 % кисню, а інше припадає на азот. Азот вважається майже інертним газом, оскільки при нормальних умовах хімічно не реагує з іншими речовинами. Але у циліндрі двигуна внутрішнього згорання газувата суміш парів бензину, кисню і азоту стискається, а потім настає спалах. Спалах (або вибух газуватої суміші) призводить до різкого зростання температури і тиску в циліндрі. Від такого розширення газу поршень у циліндрі починає рухатися, приводячи автомобіль у рух. В той же час при високій температурі спалаху і високому тиску у циліндрі навіть азот стає активним і сполучається частково з киснем, утворюючи оксиди азоту (N_xO_y).

Бензпірен - ароматична сполука, яка складається з п'яти бензольних кілець, сполучених між собою і відноситься до найбільш небезпечних карценогенних сполук. Джерелом утворення цієї сполуки є ароматичні сполуки, які містяться у бензинах. При простій розгонці нафти вміст ароматичних сполук (бензолу, толуолу тощо) у бензинових фракціях був відносно невеликий, а кількість бензину з одної тони нафти становила не більше 100 –120 кг. Бензини мали низькі октанові числа (35 – 45), і щоб їх підняти до 70 і вище, до них додавали тетраетилсвинець або інший антидетонатор. Згодом хіміки розробили технології (так звані процеси крекінгу і риформінгу нафти), які дали змогу практично на 90 % перетворювати нафту у бензин. При цьому вміст ароматичних сполук у бензині можна довести до 30 – 40 %, що в свою чергу підвищує октанове число до 90 і вище, і зараз одержують бензин супер із октановим

числом 98. Але збільшення ароматичних сполук у бензині сприяє і утворенню більших концентрацій бензпірену при високих тисках і високих температурах у двигуні внутрішнього згорання. Тому прослідковується тенденція збільшення забруднення атмосфери бензпіреном у останнє десятиріччя.

В усьому світі шириться рух за зменшення шкідливих викидів (Київський протокол) і тому постійно ростуть вимоги до екологічних характеристик моторних палив та масел, одержуваних з нафтопродуктів (Євро-4), для задоволення яких в усьому світі витрачаються мільярди доларів. За даними закордонних експертів, капітальні витрати в модернізацію нафтопереробних заводів з метою доведення якості продуктів переробки нафти до рівня екологічних стандартів в порівнянні зі створенням нових потужностей

по виробництву альтернативних видів палива.

Підвищення цін на бензини різних марок викликало більш широке застосування газу (метану або пропан-бутанової суміші) як пального у двигунах внутрішнього згорання, оскільки використання газу дає можливість витратити менше грошей на пальне. Вважається, що газ (метан, пропан, бутан тощо) згорають у двигуні повністю до вуглекислого газу і води. Але ще у 1953 році вчені М.С. Фурман і Д.С. Цикліс виявили, що в умовах адіабатичного стискання і при високих температурах (1200К і вище) метан частково окислюється до формальдегіда, а також і до чадного газу [1]. Пізніше було показано, що формальдегід в значних кількостях утворюється при неповному окисленні метану, етану, пропану та бутану і при атмосферному тиску [2- 6].

Таблиця 1

Комплексний індекс забруднення атмосфери (КІЗА) та середньорічна концентрація формальдегіду по містах правобережної частини України за 2008 р.

№	Населений пункт	КІЗА	СН ₂ О мг/м ³	Перевищ. ГДК (к-сть разів)	Речовини, які визначають високий рівень забруднення
1	Ужгород	9,8	0,012	4,0	Формальдегід, диоксид азоту, оксид азоту, бенз(а)пірени, пил, оксид вуглецю, оксид азоту
2	Луцьк	9,0	0,011	3,7	Формальдегід, фенол, диоксид азоту, завислі речовини, оксид азоту, пил
3	Вінниця	6,7	0,008	2,7	Формальдегід, пил, фтористий водень, оксид вуглецю, диоксид азоту
4	Чернівці	5,6	0,008	2,7	Формальдегід, фтористий водень, фенол, хлористий водень, оксид вуглецю
5	Хмельницький	9,0	0,006	2,0	Диоксид азоту, формальдегід, пил, фенол, оксид азоту
6	Львів	7,9	0,008	2,7	Формальдегід, пил, диоксид азоту, оксид вуглецю, диоксид сірки
7	Рівне	6,0	0,003	1,0	Фтористий водень, формальдегід, пил, аміак, диоксид азоту
8	Тернопіль	3,9	0,003	1,0	Пил, формальдегід, оксид вуглецю, оксид азоту, диоксид азоту

При ретельному дослідженні природи забруднень у вихлопних газах автомобілів, крім відомих токсичних речовин (оксидів сірки та азоту, бензпірену та оксиду вуглецю) нами вперше було виявлено в значних кількостях і формальдегід [7, 8]. Як відомо, формальдегід (CH_2O) - безбарвний газ із різким подразнюючим запахом (його ще називають мурашиним альдегідом), є дуже токсичною речовиною (відноситься до основних збудників онкологічних захворювань) і його гранично допустима концентрація у повітрі повинна бути не більше $0,003 \text{ мг/м}^3$.

Дані контролю величини забруднення в містах правобережної частини України у 2008 р. показують (таблиця 1), що найбільш забруднене атмосферне повітря спостерігалось в Ужгороді (Комплексний індекс забруднення атмосфери (КІЗА) - 9,8), Луцьку (КІЗА - 9,0) та Хмельницькому (КІЗА - 9,0).

Методика експерименту

В зв'язку з цим разом із обласним центром гідрометеорології м. Ужгорода кафедра фізичної та колоїдної хімії УжНУ проводить дослідження з метою розробки заходів, які б дали можливість зниження рівня забруднення навколишнього середовища транспортними засобами. З цією метою була змінена методика відбору проб газоподібних речовин: замість методики відбору проб на відстані 1 м від вихлопної труби автомобіля проби відбираються безпосередньо із вихлопної труби [10, 11] (ця методика застосовується Державною автоінспекцією при контролі складу вихлопних газів). Дана методика дає

Тому не дивно, що за останні 3 - 5 років, коли в Україні різко збільшилось число автомобілів, які працюють на стиснутому газі, концентрація формальдегіду в містах збільшилася у 30 разів порівняно з допустимими нормами.

Враховуючи ці факти Держгідромет МНС України почав проводити моніторинг за станом забруднення атмосфери повітря в містах України, включивши в обов'язковий перелік забруднень і формальдегід. Виявилось, що практично у всіх містах України формальдегід є одним із головних компонентів забруднення [9].

можливість виключити вплив зовнішніх факторів (швидкість вітру та його напрямок) на точність вимірів. Крім цього, вивчено склад вихлопних газів від більш широкого кола пального: метану, пропан-бутану, бензинів типу А-80, А-92, А-95, А-95(pulls) та дизельного пального. Відбір вихлопних газів проводився разом з працівниками екологічної служби міста на пункті контролю чистоти повітря, що знаходиться в районі готелю "Ужгород".

Результати експерименту

Як видно з таблиці 2, метан і пропан-бутан при згоранні у двигунах внутрішнього згорання сумарно дають найменшу кількість шкідливих для здоров'я людини речовин: в межах $2,87 - 2,90 \text{ мг/м}^3$, при чому концентрація формальдегіду теж майже однакова у обох випадках (порядку 1 мг/м^3). Утворення невеликих кількостей SO_2 ($0,12 \text{ мг/м}^3$) із компонентів природного газу можна пояснити їх "одорунням", тобто домішками газів, які додаються для того, щоб можна було визначити випадкове витікання газу.

Таблиця 2

Концентрація газових компонентів вихлопних газів ($мг/м^3$) автомобілів, які використовують різне пальне

Природа вихлопів	Природа пального в автомобілі					
	Метан	Пропан-бутан	Бензин А-80	Бензин А-95(Pulls)	Бензин А-95	Дизельне паливо
NO	0,67	1,53	3,63	8,64	9,74	5,16
NO₂	1,02	0,28	0,55	2,00	2,90	8,63
SO₂	0,12	0,12	0,39	0,05	0,30	12,50
CH₂O	1,09	0,94	0,83	0,69	0,29	0,59
СУМАРНЕ	2,90	2,87	5,40	11,38	13,23	26,88

Вихлопні гази із бензину марки А-80 містять у два рази більшу кількість забруднень порівняно із метаном і пропан-бутаном ($5,4 \text{ мг}/м^3$) за рахунок утворення оксиду азоту (NO). Згорання бензину А-80 дає майже таку кількість формальдегіду, як метан і пропан-бутанова суміш ($0,83 \text{ мг}/м^3$). Це пояснюється наявністю у цьому бензині низькомолекулярних вуглеводнів, які при відносно низьких температурах спалаху утворюють формальдегід. Наявність значних кількостей діоксиду сірки ($0,39 \text{ мг}/м^3$) вказує на слабку ступінь очищення нафти від сполук сірки.

Перевищення сумарної концентрації забруднень у вихлопних газах при згоранні високооктанових бензинів типу А-95 і А-95(Pulls) відбувається за рахунок оксидів азоту (NO і NO₂). Це може бути свідченням того, що ці сполуки утворюються не тільки із амінів, що містилися у сирій нафті, але частково і із азоту повітря при високих температурах згорання і високих тисках у циліндрі двигуна. Каталітичне гідроочищення нафтових фракцій від сірко-, азот- та кисень вмісних органічних сполук при одержанні цих марок бензинів А-95 і А-95(Pulls) проводиться більш ретельно, ніж марки А-80, тому такий високий вміст оксидів азоту може бути пояснений тільки так. Про досить високу ступінь очищення нафтових фракцій при виготовленні високооктанових марок бензинів свідчить наявність дуже малих концентрацій діоксиду

сірки (SO₂) у вихлопних газах, особливо при згоранні бензину марки А-95(Pulls). Гідроочищення керосинових фракцій та дизельного палива використовується з метою виробництва малосірчаного реактивного палива з вмістом сірки від 1 до 0,1%.

Що стосується дизельного пального, то воно є екологічно найбільш небезпечним: сумарна концентрація викидів небезпечних компонентів сягає біля $27 \text{ мг}/м^3$, при чому лівова частина припадає на діоксиди азоту та сірки (відповідно $8,63$ і $12,5 \text{ мг}/м^3$). Це свідчить про низький рівень гідроочищення нафтових фракцій від сірко- та азот- вмісних органічних сполук при одержанні дизельного пального. На жаль, у всьому світі ведеться широка кампанія за використання дизельного пального як найбільш екологічно чистого. На справді це не відповідає дійсності, оскільки крім вищезгаданих забруднень дизельний двигун викидає ще і велику кількість твердих частинок, в тому числі частинок сажі.

Серед інших причин високого забруднення атмосферного повітря Ужгорода можна назвати такі: скорочення площі зелених насаджень, кліматична специфіка Ужгорода. По метеорологічним спостереженням, 65-75 днів на рік місто перебуває у штילі - швидкість вітру в місті не перевищує $1 \text{ м}/с$. Це означає, що забруднюючі речовини не розсіюються, не виносяться за межі міста.

Можна назвати ще одну важливу причину забруднення – низьку якість

покриття доріг, через що автомобілі рухаються з перегазуванням, безперервним гальмуванням і прискоренням двигуна, в наслідок чого у повітря потрапляє підвищена кількість токсичних викидів.

Дослідження впливу режиму роботи на концентрацію викидів показало, що по мірі збільшення кількості обертів за хвилину збільшується і концентрація канцерогенного формальдегіду.

Висновки

Проведено вимірювання концентрацій газових компонентів (NO , NO_2 , SO_2 , CH_2O) вихлопів автомобілів, що працюють на різних видах палива.

За результатами вимірювань з'ясовано, що найбільшими забруднювачами атмосферного повітря викидами диоксиду сірки та оксидів азоту є автомобілі, що працюють на дизельному паливі.

Виявлено, що найбільше формальдегіду міститься у вихлопах автомобілів, оснащених газобалонними установками.

З'ясовано, що по мірі збільшення обертів двигуна внутрішнього згорання автомобіля концентрація диоксиду азоту (NO_2), диоксиду сірки (SO_2) та формальдегіду у його вихлопах збільшується.

Література

1. Фурман М.С., Циклис Д.С. Окисление метана в условиях адиабатического сжатия // ДАН СССР, 1953. – т. 91, №3. – С. 597 - 600.
2. Авторское свидетельство №222362 /СССР/. Способ получения формальдегида. /Гомонай В.И., Гродзицкий В.В., Ершов Б.М., Стадник П.М. / Кл.120, 7/01 МПК С 07с. БИ, 1968, № 23.
3. Авторское свидетельство № 437741 /СССР/. Способ получения формальдегида. /Гомонай В.И., Ковач И.Ю. / Кл. С 07с 45/02; С 07с 47/04.- Оpubл. В БИ, 1974, № 28.
4. Авторское свидетельство № 438635 /СССР/. Способ получения формальдегида /Гомонай В.И., Ковач И.Ю./ Кл. С 07с 45/02; С 07с 47/07.-Оpubл. в БИ, 1974, № 29.
5. Авторское свидетельство № 958407 /СССР/. Способ получения формальдегида /Гомонай В.И., Борко В.А./ Кл. С 07с 47/048 .-Оpubл. В БИ, 1982, № 34.
6. Авторское свидетельство № 583116 /СССР/. Способ получения формальдегида /Гомонай В.И., Секереш К.Ю./ Кл. С 07 С 47/04 .- Опубликовано 05.12.77. Бюллетень № 45.
7. Гомонай В.И., Ходаковский В.С., Лобко В.Ю. Дослідження вмісту характерних компонентів вихлопних газів автомобілів, що працюють на різних типах палива // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія, 2005, випуск № 13-14. – С. 152 – 155.
8. Гомонай В.И., Лобко В.Ю., Ходаковский В.С. Формальдегид – основной компонент забруднення атмосфери автомобільним транспортом у містах України // Екологічний вісник. -2007. -№1. -С. 10-12.
9. Орел В.В., Лобко В.Ю. Вплив забруднень атмосферного повітря в Ужгороді на захворюваність органів дихання у серед дітей // Екологічний вісник - 2008. - №5 (51). – С. 12-14.
10. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. – М.: Гидрометеиздат, 1984. – 560 с.
11. Клименко М.О., Прищеп А.М., Вознюк Н.М. Моніторинг довкілля. – Рівне: УДУВГП, 2004. – 232 с.

INFLUENCE OF THE NATURE OF FUEL ON THE NATURE AND COMPOSITION OF EXHAUST GASES OF CARS

Gomonay V.I., Lobko V.U., Bogosta A.S., Hodakovskiy V.S., Klyap A.V.

Investigated composition of exhaust-gass of cars which work on the different types of fuel. It is found out, that the largest polluters of atmospheric air of sulfur oxide(IV), oxide and nitrogen dioxide are cars which work on a diesel fuel. It was found that most of formaldehyde contained in the exhausts of automobiles equipped by the gas-pressure installations. Investigated dependence of emission values from the profile operations of engine. It is found out, that on the measure of increase size of turns the engine of internal combustion of car the concentration of formaldehyde and other pollutants in his exhausts is increased.