

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ СУДОВЫХ ДИЗЕЛЕЙ В ТРЕХСТУПЕНЧАТОМ СВС-КАТАЛИТИЧЕСКОМ НЕЙТРАЛИЗАТОРЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Г.В. Медведев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

Рассматривается кинетика доокисления сажи, на поверхности пористого проницаемого каталитического фильтра отработавших газов дизеля, изготовленного по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Приведены кинетические уравнения процессов, происходящих в отдельных ступенях трехступенчатого СВС- каталитического нейтрализатора: блока фильтрации, блока окисления и блока восстановления. Представлены результаты моделирования степени очистки отработавших газов судового дизеля 6Ч 15/18 в трехступенчатом каталитическом нейтрализаторе, с пористыми СВС - фильтрами медно-хромокислого состава, по зонам нейтрализатора.

Ключевые слова: сажа, доокисление, судовой дизель, отработавшие газы, фильтр, каталитическая очистка, кинетические уравнения.

DESCRIPTION OF THE PROCESSES OF CATALYTICAL CLEANING OF WORKED DIESEL VEHICLES IN THE THREE-STEP SHS- CATALYTIC NEUTRALIZER, WITH THE USE OF KINETIC EQUATIONS

G.V. Medvedev

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul

The kinetics of carbon blackoxidation, on the surface of a porous permeable catalytic exhaust gas filter of a diesel engine manufactured using self-propagating high-temperature synthesis technology, is considered. The kinetic equations of the processes occurring in the individual stages of the three-stage SHS-catalytic converter: the filtration unit, the oxidation unit and the reduction unit are given. The results of modeling the degree of purification of exhaust gases of the ship's diesel 6CH 15/18 in a three-stage catalytic converter, with porous SHS-filters of copper-chromic acid composition, along the zones of the neutralizer are presented.

Keywords: soot, oxidation, marine diesel, exhaust gases, filter, catalytic purification, kinetic equations.

Каталитическая нейтрализация отработавших газов (ОГ) двигателей внутреннего сгорания имеет сравнительно короткую историю и многие положения и материалы заимствованы из химической промышленности. Развитие подходов к снижению вредных выбросов методами каталитической нейтрализации шло во многом одновременно с развитием науки о катализе.

Учитывая многообразие факторов, влияющих на качество очистки отработавших газов в нейтрализаторах, определенные требования и ограничения, существующие для

транспортных средств, возникла необходимость развития базы численных исследований процессов каталитической нейтрализации. Существующие на данный момент модели позволяют приближенно проводить описание газодинамических и термодинамических характеристик нейтрализаторов. О.И. Жегалиным, Н.А. Китросским [3, 4], В.Н. Ложкиным [6], В.Л. Химич [15], В.О. Мазиным [7] было проведено математическое описание каталитической очистки отработавших газов, которую продолжили С.В. Белов и Л.Л. Морозов. Описание физико - химических процес-

сов в каталитических нейтрализаторах с учетом многофакторного анализа провели В.Я. Груданов [1], А.В. Николаенко, В.Н. Ложкин, Т.Ю. Салова, И.Н. Филин.

А.А. Мельберт описала процессы очистки отработавших газов в окислительно-восстановительном нейтрализаторе [9, 10], полученного по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Процессы температурного состояния фильтров с учетом выгорания и доокисления сажи на поверхности пористого фильтра твердых частиц (ТЧ) рассмотрены А.Л. Новоселовым [11], В.И. Пролубниковым [13], Н.П. Тубаловым [14]. В Алтайском государственном техническом университете к настоящему времени накоплен определенный опыт проектирования и расчета каталитических нейтрализаторов отработавших газов для дизелей различного назначения, а также подбора состава шихты катализаторов. Однако, как показывают результаты испытаний двигателей с нейтрализаторами на стендах и в условиях реальной эксплуатации, эффективность очистки отработавших газов оказывается, как правило, ниже заявляемой авторами.

Для описания каталитической очистки отработавших газов судовых дизелей была усовершенствована математическая модель, апробированная А.Л. Новоселовым [11], А.А. Мельберт [9, 10], Д.С. Печенниковой [12], А.А. Жуйковой [5], В.И. Пролубниковым [13], Н.П. Тубаловым [14] путем дополнительного ввода отдельных кинетических уравнений реакций, описывающих процессы, происходящие в отдельных ступенях трехступенчатого каталитического нейтрализатора: блока фильтрации, блока окисления и блока восстановления. Учитывалось также температурное состояние фильтров, с учетом отвода тепла через стенки и подводом с отработавшими газами и за счет доокисления продуктов неполного сгорания, с учетом доли не прореагировавших веществ в отработавших газах. Программная реализация математической модели позволяет рассчитать на любом блоке нейтрализатора, при прохождении через них отработавших газов, концентрации вредных веществ и изменение температуры отработавших газов.

Особенность моделирования процессов, способствующих повышению качества очистки отработавших газов судовых дизелей в пористых проницаемых СВС - блоках, заключается в том, что при определенных температурах в реакторах нейтрализаторов лидирующими оказываются реакции с низшими зна-

чениями энергии активации.

Поскольку, одним из условий каталитической очистки отработавших газов является сохранение приемлемого противодавления на выпуске, то решение задачи о времени пребывания (τ) отработавших газов в контакте с каталитическими элементами решается при условии получения его максимальной удельной поверхности при ограниченных габаритах.

При описании усовершенствованной математической модели каталитической очистки отработавших газов судовых дизелей в каталитическом нейтрализаторе, с пористыми проницаемыми СВС-фильтрами медно-хромоокислого состава, принимались следующие положения и допущения:

- в соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительного количества какого - либо вещества (реагента) вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается;

- среда отработавших газов влияет на характер реакций в присутствии катализаторов;

- если процессы протекают при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, то потенциал, являющийся движущей силой химических процессов (изобарно-изотермический потенциал Гиббса) в сложных каталитических процессах должен быть $\Delta G < 0$;

- на скорости реакций влияют природа и концентрация реагирующих веществ, давление, температура, наличие катализаторов, примесей и их концентрации;

- катализаторы не влияют на истинное равновесие, не меняют констант равновесия и равновесные концентрации, и в равной мере ускоряют прямые и обратные реакции;

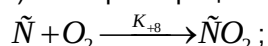
- присутствие в зоне реакции других веществ оказывает различное действие на катализатор: нейтральное, усиливающее, ослабляющее;

- содержание углеводородов (C_xH_y) в отработавших газах приводится к метану (CH_4), а оксидов азота (NO_x) - к монооксиду азота (NO);

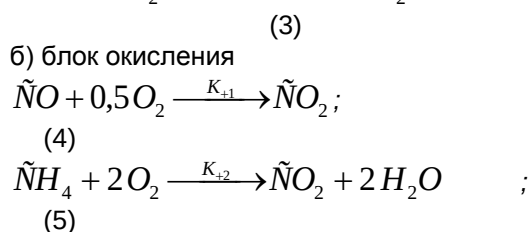
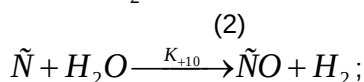
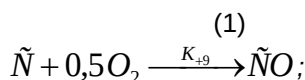
- скорость изменения концентрации вредных веществ внутри каждого блока постоянна, поэтому систему дифференциальных уравнений решалась методом Эйлера.

Используя [4, 8, 9, 10, 11], в трехступенчатом каталитическом нейтрализаторе реакции можно представить в следующем виде:

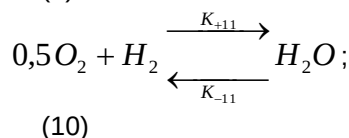
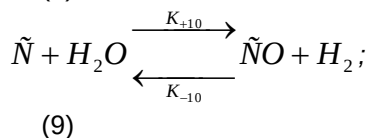
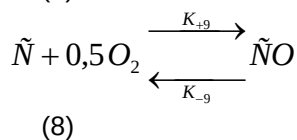
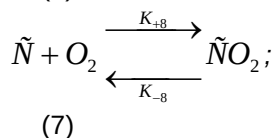
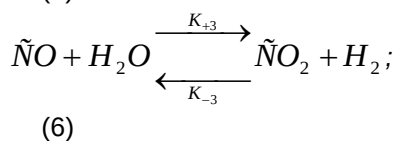
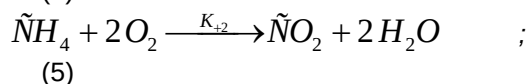
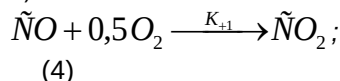
а) блок фильтрации твердых частиц



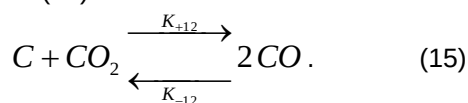
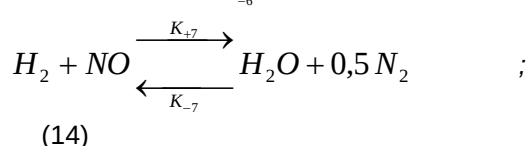
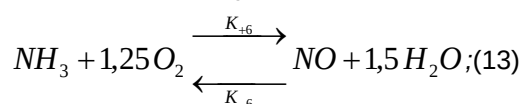
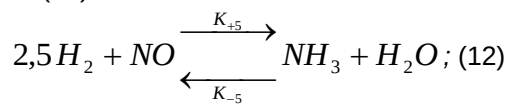
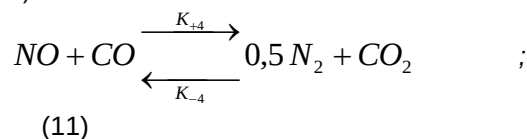
**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ
СУДОВЫХ ДИЗЕЛЕЙ В ТРЕХСТУПЕНЧАТОМ СВС-КАТАЛИТИЧЕСКОМ НЕЙТРАЛИЗАТОРЕ,
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ**



б) блок окисления



в) блок восстановления



Рассматривая суммарные скорости изменения вредных веществ по ступеням

нейтрализатора с учетом индивидуальных свойств катализаторов, система кинетических уравнений решается для отдельных зон, с учетом массопереноса, температурного состояния фильтров, отвода тепла через стенки и подвода с отработавшими газами и за счет доокисления продуктов неполного сгорания [2, 8, 11]

Кинетику процесса каталитической очистки отработавших газов судовых дизелей можно описать системой нормальных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dc_j}{d\tau} = \sum R_{ij}$$

. Тогда по блокам нейтрализатора систему кинетических уравнений можно записать:

- для блока фильтрации твердых частиц

$$\frac{dc_{H_2O}}{d\tau} = -R_{+10};$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = -R_{+8} - 0,5R_{+9};$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = R_{+8};$$

$$\frac{dc_{\tilde{N}E}}{d\tau} = -R_{+8} - R_{+9} - R_{+10}.$$

$$\frac{dc_{CxHy}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = R_{+10}; \quad (16)$$

$$\frac{dc_{NOx}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{NH_3}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{N_2}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} = R_{+9} + R_{+10}.$$

- для блока окисления

$$\frac{dc_{H_2O}}{d\tau} = 2 \cdot R_{+2} + R_{-3} - R_{+3} + R_{-10} - R_{+10} + R_{+11} - R_{-11};$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = -0,5R_{+1} - 2R_{+2} - R_{+8} - R_{-8} - 0,5R_{+9} + 0,5R_{-9} - 0,5R_{+11} + 0,5R_{-11};$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = R_{+1} + R_{+2} + R_{+3} - R_{-3} + R_{+8} - R_{-8};$$

$$\frac{dc_{\tilde{N}_2}}{d\tau} = -R_{+8} + R_{-8} - R_{+9} + R_{-9} - R_{+10} + R_{-10};$$

$$\frac{dc_{C_2H_2}}{d\tau} = -R_{+2};$$

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = R_{+3} - R_{-3} + R_{+10} - R_{-10} - R_{+11} + R_{-11};$$

(17)

$$\frac{dc_{NOx}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{NH_3}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{N_2}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} = -R_{+1} - R_{+3} + R_{-3} + R_{+9} - R_{-9} + R_{+10} - R_{-10}.$$

- для блока восстановления

$$\frac{dc_{H_2O}}{d\tau} = R_{+5} - R_{-5} + 1,5R_{+6} - 1,5R_{-6} + R_{+7} - R_{-7};$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = -1,25R_{+6} + 1,25R_{-6};$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = R_{+4} - R_{-4} - R_{+12} + R_{-12};$$

$$\frac{dc_{\tilde{N}_2}}{d\tau} = -R_{+12} + R_{-12}.$$

$$\frac{dc_{\tilde{N}_2}}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = -2,5R_{+5} + 2,5R_{-5} - R_{+7} + R_{-7}; \quad (18)$$

$$\frac{dc_{NOx}}{d\tau} = -R_{+4} + R_{-4} + R_{-5} - R_{+5} + R_{+6} - R_{-6} + R_{-7} - R_{+7};$$

$$\frac{dc_{NOx}}{d\tau} = R_{+5} - R_{-5} - R_{+6} + R_{-6};$$

$$\frac{dc_{N_2}}{d\tau} = 0,5R_{+4} - 0,5R_{-4} + 0,5R_{+7} - 0,5R_{-7};$$

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} = -R_{+4} + R_{-4} + 2R_{+12} - 2R_{-12},$$

где R_{+i} - скорость прямых реакций; R_{-i} - скорость обратных реакций.

Численное решение систем уравнений, позволяет проследить изменение состава отработавших газов в трассе выпуска по зонам (блокам каталитического нейтрализатора).

С использованием программного ком-

плекса "Blok-M 1" (свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2010611124), предназначенного для моделирования процесса очистки отработавших газов судовых дизелей в трехступенчатом каталитическом нейтрализаторе (с пористыми проницаемыми СВС-фильтрами медно-хромового состава), с возможностью моделирования процессов очистки ОГ по ступеням нейтрализатора. На рисунке 1 представлены результаты оценки степени очистки отработавших газов и математического моделирования на примере трехступенчатого нейтрализатора для дизеля 6Ч 15/18, на номинальной мощности 189 кВт, при $n=1900 \text{ мин}^{-1}$.

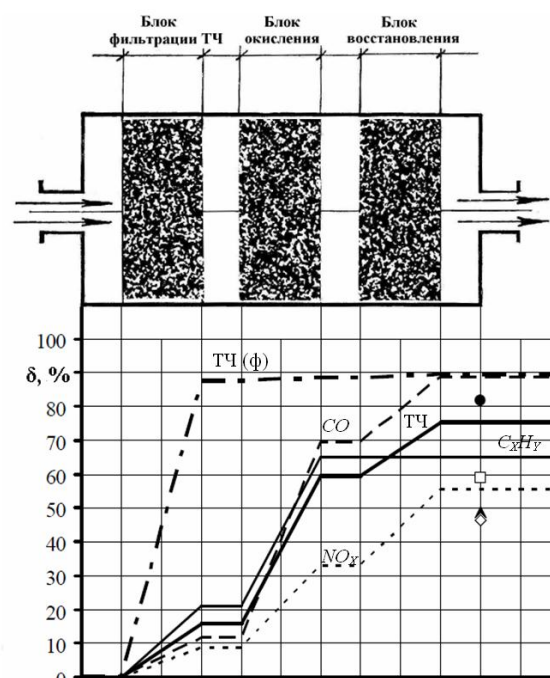


Рисунок 1 - Результаты оценки степени очистки (δ, %) отработавших газов судового дизеля 6Ч 15/18 в трехступенчатом каталитическом нейтрализаторе, с пористыми СВС - фильтрами медно-хромового состава, по зонам нейтрализатора: опыт: — ■ — - ТЧ (с учетом фильтрации); — — — - CO; — — — — - ТЧ (только кинетика); — — — — - C_xH_y; - - - - NO_x; модель: ● - CO; □ - C_xH_y; ▲ - ТЧ; ◇ - NO_x

В результате математического моделирования процесса очистки отработавших газов в трехступенчатом каталитическом нейтрализаторе с пористыми проницаемыми СВС - блоками (дизель 6Ч 15/18), определено, что средняя ошибка качества очистки (расхождение с экспериментальными данными) не превышала: по NO_x = 14,4 %, CO = 8,4 %, C_xH_y = 10,1 %, ТЧ = 18,7 - 34,2 %, что говорит об удовлетворительной сходимости

**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ
СУДОВЫХ ДИЗЕЛЕЙ В ТРЕХСТУПЕНЧАТОМ СВС-КАТАЛИТИЧЕСКОМ НЕЙТРАЛИЗАТОРЕ,
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ**

модели. Большая величина погрешности определения степени очистки от твердых частиц (ТЧ), обусловлено тем, что в программном комплексе учитывается только частицы топливного происхождения, т.е. без учета частиц масляного происхождения.

Список литературы

1. Груданов, В.Я. Физико-химические и теплообменные процессы в каталитических нейтрализаторах с утилизацией теплоты отработавших газов// Двигателестроение. -1991. -№21. - С. 47-49.
2. Евстигнеев, В.В. Моделирование процессов очистки отработавших газов химических процессов и дизельных агрегатов от твердых частиц СВС-фильтрами/ В.В. Евстигнеев, А.Л. Новоселов, В.И. Пролубников// Известия Томского политехнического университета. - 2005. - Т. 308. - №1. - С. 138-143.
3. Жегалин, О.И. Снижение токсичности автомобильных двигателей / О.И. Жегалин, П.Д. Лупачев. - М.: Транспорт, 1985. - 120 с.
4. Жегалин, О.И. Каталитические нейтрализаторы транспортных двигателей/ О.И. Жегалин, Н.А. Китросский и др. - М.: Транспорт, 1979. - 80 с.
5. Жуйкова, А.А. Разработка проницаемых СВС-материалов и методы определения их каталитических свойств в фильтрах-нейтрализаторах выхлопных газов: автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.02.01/ А.А. Жуйкова; [Место защиты: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова]. - Барнаул, 2007. - 16 с.
6. Ложкин, В.Н. О моделировании систем очистки отработавших газов ДВС с использованием нейтрализаторов и тепловых аккумуляторов фазового перехода/ В.Н. Ложкин, В.В. Шульгин, М.А. Максимов// Технич. пробл. сервиса, 2011. - № 3. - С. 46-51.
7. Мазін, В.О. Расчет теплофизических характеристик выпускного газа дизельного комбинированного двигателя внутреннего сгорания/ В.О. Мазін// Наук. вісті Нац. техн. ун-ту України "Київ. політехн. ін-т", 2013.- № 6.- С. 13-19.
8. Медведев, Г. Снижение вредных выбросов дизелей путем их селективной очистки. Очистка отработавших газов дизелей, в каталитических

блоках нейтрализаторов, изготовленных по технологии СВС/ Г. Медведев, А. Новоселов.- Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016.-205 с.

9. Мельберт, А.А. Эффективность СВС-каталитических блоков в нейтрализаторах для дизелей/ А.А. Мельберт, А. А. Новоселов// Вестник АлтГТУ им. И.И. Ползунова. - 1999. - №2. - С. 157-158.

10. Новоселов, А.Л. Основы инженерной экологии в двигателестроении/ А.Л. Новоселов, А.А. Мельберт, С.Л. Беседин- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1993. -98 с.

11. Новоселов, А.Л. Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов/ А.Л. Новоселов, В.И. Пролубников, Н.П. Тубалов. - Новосибирск: Наука, 2002. - 96 с.

12. Печенникова, Д.С. Повышение эффективности очистки отработавших газов судовых дизелей путем совершенствования каталитических нейтрализаторов : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.08.05/ Д.С. Печенникова; [Место защиты: Новосиб. гос. акад. вод. трансп.]. - Барнаул, 2013. - 15 с.

13. Пролубников, В.И. Процессы очистки отработавших газов химических производств и дизельных агрегатов от твердых частиц фильтрами, изготовленными по СВС-технологиям : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.08 / Том. политехн. ун-т. - Томск, 2003. - 18 с.

14. Тубалов, Н.П. Формирование структуры и эксплуатационных свойств пористых СВС-материалов на основе бинарных и многокомпонентных соединений : автореферат дис. ... доктора технических наук : 05.02.01/ Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. - Барнаул, 2005. - 42 с.

15. Химич, В.Л. Моделирование перспективного дизельного окислительного нейтрализатора/ В.Л. Химич, Н.А. Хрипач, Л.Ю. Лежнев, Б.А. Папкин, Ф.А. Шустров, Д.А. Сонкин, И.А. Папкин// Тр. НГТУ. - 2012. - № 2.-С. 191 - 196.

**Медведев Геннадий Валериевич, к.т.н.,
АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: Genatswaly@mail.ru.**