

УДК 629.113

## ДОСТИЖЕНИЕ ТРЕБОВАНИЙ ЕВРО-4 ДИЗЕЛЬНЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ МАССОЙ БОЛЕЕ 3,5 Т ПУТЁМ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

А. А. Демидов, к. т. н. / В. И. Панчишный, к. т. н. / Н. А. Макаров  
ФГУП «НАМИ»

Неуклонное загрязнение атмосферного воздуха, вызванное заметным ухудшением экологической обстановки в крупных городах за счёт постоянно растущего автомобильного парка, вынуждает мировое сообщество последовательно вводить всё более жёсткое нормирование токсичных выбросов двигателями внутреннего сгорания (ДВС) транспортных средств (ТС) различного назначения. Это в полной мере относится к ТС с дизельными двигателями, а их «вклад» в загрязнение атмосферы значителен.

Анализ потенциальных вариантов использования современных и перспективных экологических мероприятий на отечественных дизелях показывает, что требований Евро-3 можно было достичь за счёт совершенствования рабочего процесса и конструкции двигателя, использования качественного топлива, применения системы топливоподачи Common Rail и электронного управления ДВС. Однако для достижения норм Евро-4 необходимо применение комплексной системы нейтрализации отработавших газов (СНОГ), состоящей из нескольких компонентов, с использованием различных методов физико-химической обработки продуктов сгорания [1].

Под комплексной системой нейтрализации следует понимать систему, состоящую из группы отдельных каталитических устройств, объединённых функциональной зависимостью выполнения заданного каталитического процесса, имеющего целью обеспечить раздельно-последовательное или последовательно-раздельное протекание окислительных и восстановительных химических реакций в целях оптимально эффективной нейтрализации и фильтрации вредных веществ (ВВ) в отработавших газах (ОГ). Устройства, объединённые в единую систему, могут иметь электронное управление, совмещённое с единой системой управления двигателем и автотранспортным средством. Комплексная СНОГ и состав её компонентов выбираются в зависимости от параметров рабочего процесса и технических характеристик двигателя.

Создание такой системы является сложной научно-технической задачей, требующей учёта многих факторов, оказывающих взаимное влияние как

на работу отдельных устройств системы, так и на работу двигателя. При проектировании комплексной СНОГ должно учитываться требование обеспечения заданного газодинамического сопротивления системы выпуска. Увеличение сопротивления способно отрицательно повлиять на рабочий процесс и экономичность двигателя.

Разработка СНОГ под требования Евро-4 является сложной задачей по созданию системы нейтрализации нового типа. При этом необходимо отметить, что снижение выбросов СО и HC в составе системы решается традиционно с помощью применения окислительного нейтрализатора. Сложнее обстоит дело с удалением оксидов азота  $\text{NO}_x$  и массой взвешенных частиц. Рассмотрим принципиальный подход к решению данной задачи.

На рис. 1 представлен график экспериментальной кривой, которая показывает приближённую к экспоненциальной зависимость между сырыми выбросами  $\text{NO}_x$  и РМ. Кривая отражает совокупность интегральных точек, полученных путём снятия экспериментальных значений рассматриваемых параметров по циклу ESC (ETC) (Правила ЕЭК ООН № 49-05) в зависимости от степени оптимизации технических параметров дизеля [2, 3].

Предложенная зависимость сырых выбросов  $\text{NO}_x$  и РМ даёт наглядное представление о том, что возможности конструктивного совершенства и оптимизации за счёт рабочего процесса и настройки системы питания дизеля исчерпаны. Достигнуть нормативных значений Евро-4 и выше без применения методов физико-химической обработки продуктов сгорания практически невозможно. Рассмотрим пути решения поставленной задачи.

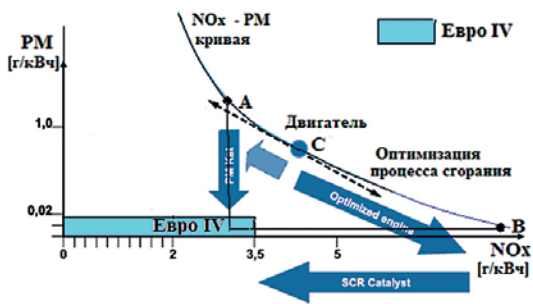


Рисунок 1. Кривая достижения дизелем норм Евро-4

На кривой показана произвольная область точки С. При перемещении влево, в область точки А (за счёт изменения конструкции и некоторого ухудшения рабочего процесса), мы входим в область значений норм Евро-4 по параметру  $\text{NO}_x$ , но получаем значительное превышение по выбросам массы частиц РМ. И наоборот, перемещаясь вправо, в область точки В (за счёт улучшения показателей рабочего процесса двигателя), мы входим в область удовлетворения норм Евро-4 по выбросам массы частиц РМ, но имеем значительное превышение норм по выбросам  $\text{NO}_x$ . В каждой из названных точек (областей) А, В и С можно применить следующие разные процессы и устройства, имеющие целью достижение заданных нормативов.

Вариант первый: в области точки А применяется совокупность из окислительного каталитического нейтрализатора для снижения выбросов СО и НС и фильтра по улавливанию массы взвешенных частиц РМ в одном корпусе. Причём на фильтре используется нанесение катализатора на носитель для снижения массы частиц и оксидов азота  $\text{NO}_x$ , осуществляющее пассивную регенерацию. Данное исполнение относительно простое, основывается на хорошо исследованных каталитических процессах и экономически менее затратно.

Вариант второй: в области точки В современным решением является каталитическое восстановление оксидов азота путём впрыска водного раствора мочевины в горячие ОГ или система селективной регенерации (SCR) с электронным управлением впрыском водного раствора мочевины, обеспечивающая строгое дозирование раствора во избежание образования аммиака  $\text{NH}_3$  при передозировке. Система обеспечивает снижение оксидов азота до нормативных значений Евро-4. В качестве альтернативы раствору мочевины для регенерации может быть использовано углеводородное топливо. Последнее нашло меньшее применение. Снижение выбросов СО и НС, как уже отмечалось выше, обеспечивается за счёт применения окислительного нейтрализатора. Он устанавливается перед системой SCR и обеспечивает на выходе соотношение  $\text{NO}/\text{NO}_2$ , равное 1:1,

необходимое для корректной работы датчика  $\text{NO}_x$  в системе управления строгим дозированием подачи раствора мочевины.

Вариант третий — комбинированный: в области точки С применяются сложные и дорогостоящие комбинированные СНОГ, включающие совместное применение вышеназванных процессов (пункты 1 и 2) и — опционно — другие устройства, позволяющие в совокупности уже обеспечивать требования перспективных норм Евро-5 и Евро-6.

Описанная методика имеет практическое значение для построения схемы перспективной системы нейтрализации.

В данной статье даётся подробное описание первых двух вариантов состава системы нейтрализации для обеспечения ДВС требований норм Евро-4.

Первый вариант — это система нейтрализации, состоящая из окислительного нейтрализатора и фильтра улавливания частиц для удовлетворения требований Евро-4. Окислительный нейтрализатор используется не только для доокисления продуктов неполного сгорания СО и НС, но также для обеспечения других химических процессов. То есть в составе сложной комплексной СНОГ используется его свойство обеспечивать производство газов и массы взвешенных частиц для функционирования других анти-токсичных устройств. Эффективность снижения выбросов СО и НС окислительным нейтрализатором составляет в среднем 70–90 %, а продолжительное сохранение этой способности обеспечивает ресурс нейтрализатору не менее 80 тысяч километров, или около 2 тысяч моточасов. Одновременно снижаются выбросы РМ, по разным оценкам, на 20–30 % и изменяется соотношение  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  в сторону увеличения.

В то же время окислительный нейтрализатор используется для увеличения доли  $\text{NO}_2$  в ОГ за счёт относительно более высокого платинового покрытия. Установлено, что соотношение  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  при температуре 220 °С составляет 10 %. Но при увеличении температуры ОГ до диапазона 310–390 °С соотно-

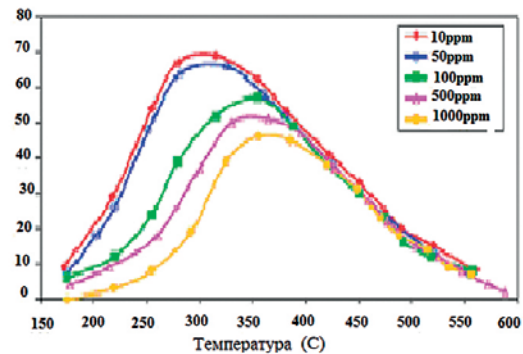


Рисунок 2. Влияние температуры на конверсию NO в  $\text{NO}_2$  %, на окислительном катализаторе в зависимости от содержания серы в топливе [4]

шение  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  увеличивается в среднем до 40–45 % (рис. 2) [4]. Полученные количества  $\text{NO}_2$  используются в катализированном фильтре улавливания твёрдых частиц (ТЧ) в качестве катализатора, обеспечивая каталитический процесс дожигания сажи и осуществляя так называемую пассивную регенерацию.

Участие  $\text{NO}_2$  в реакции дожигания сажи не сильно влияет на общие выбросы оксидов азота.

Для снижения оксидов азота в двигателе применяется система рециркуляции отработавших газов (РОГ, или EGR). Её применение сопровождается некоторым ухудшением рабочего процесса дизеля и, как следствие, повышенным выбросом продуктов неполного сгорания. Окислительный нейтрализатор достаточно легко справляется с их нейтрализацией. В качестве катализатора, как правило, используется платина.

Фильтр РМ (DPF) предназначен для улавливания основной массы твёрдых частиц. Частицы в ОГ дизельных двигателей представляют собой сложные структуры, которые в основном можно разделить на три категории в зависимости от их размеров: зародышеобразующие ( $<50$  нм), накапливающиеся (50–1 000 нм) и грубодисперсные ( $>1$  000 нм) (рис. 3) [5].

Категория самых крупных частиц в основном состоит из частиц, образующихся из двух других категорий. Они могут легко накапливаться или сбрасываться через выпускную систему. Этот процесс носит хаотичный и непоследовательный характер и малоизучен.

В последние несколько лет стали обращать внимание на категорию накапливающихся частиц. Каждая частица состоит из группы более мелких наночастиц диаметром до 20–50 нм, количество которых определяет размер накапливающейся частицы. В конечном итоге она состоит из ядра твёрдых частиц с некоторым количеством жидкости или полужидкого мате-

риала, что способствует их прикреплению к поверхности их агрегатирования [5].

Категория зародышеобразующих частиц больше связана с количеством частиц, и они относительно, как было сказано, менее изучены — природа их пока неясна и невоспроизводима. Некоторые из них являются летучими веществами, а некоторые — твёрдыми частицами. На основе предложенной концептуальной модели, рекомендованной источником, частицы могут быть разделены на энергонезависимые/нерастворимые, которые в основном генерируются в двигателе (в процессе сгорания в цилиндре), и энергозависимые/растворимые, образующиеся позже вне цилиндра в отработавших газах. К первым относятся сажа и зольные фракции, в то время как сульфатные, нитратные и органические фракции образуются позднее. В их состав входят твёрдые частицы (сажа) — высокодисперсные углеродные агломераты и сорбированные на углеродных агломератах фракции  $\text{HC}$  и  $\text{SO}_2$  — и продукты неполного сгорания топлива, присадок и масла.

Важно отметить, что органическая фракция является наиболее токсичным компонентом дисперсных частиц, поскольку содержит полициклические ароматические углеводороды (включая канцерогены), нитросоединения, альдегиды и т. д. Суммарная масса этих соединений достигает 50 % от общей массы РМ.

В состав РМ входит\* около 10 % сульфатов со связанной водой. Сульфаты образуются при температурах около  $350^\circ\text{C}$ , согласно рис. 4. Наличие  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в ОГ отрицательно влияет на работу окислительного катализатора, снижая его эффективность на 20–30 %.

\* Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) в 2012 году предложила запретить использование автомобилей с дизельными двигателями в городах Европы. Однако акцент, сделанный ВОЗ на дальнейшем ужесточении требований к транспортным средствам с дизелями, неубедителен на фоне имеющихся реальных выбросов ТЧ в виде износной пыли от шин. Тем более что согласно исследованиям, проведённым в Москве, основным загрязнителем городского воздуха — до 60 % взвешенных частиц — являются истёртая в мелкую пыль резина автомобильных покрышек и выбросы от тормозных накладок, а количественные значения превышают нормативные значения Евро-4 по взвешенным частицам более чем в 100–150 раз. При этом следует подчеркнуть, что в шинной пыли содержится свыше 60 % твёрдых частиц и опасных канцерогенных веществ [6, 7].

Это обстоятельство явилось одной из причин введения жёстких стандартов на ограничение содержания серы в дизельном топливе на уровне 50 ppm

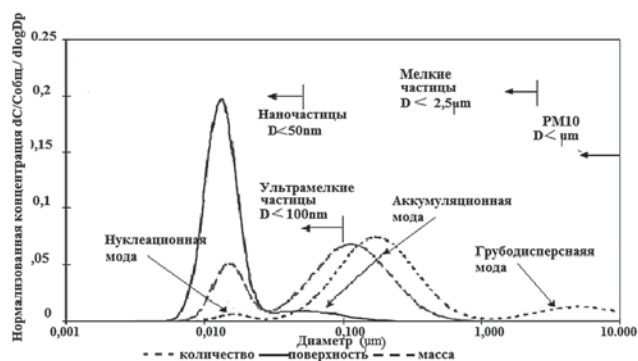


Рисунок 3. Типичные размеры частиц ДВС и их распределение

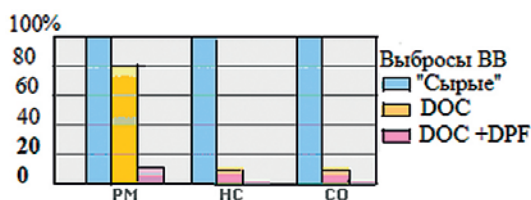
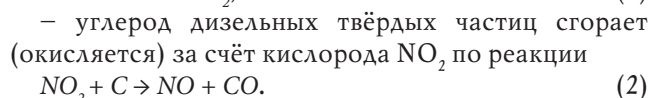


Рисунок 4. Эффективность СНОГ

и ниже до 5–10 ppm. В настоящее время российский рынок располагает дизельным топливом с содержанием серы не более 10 ppm. Зарубежный опыт подсказывает, что достижение норм Евро-4 ещё возможно с содержанием серы не более 50 ppm в топливе, а в случае достижения норм Евро-5 и Евро-6 желательно иметь менее 10 ppm (топливо дизельное «Евро», ГОСТ Р 52368–2005, вид III).

Образовавшийся в окислительном нейтрализаторе диоксид азота  $\text{NO}_2$  используется для сжигания сажи при относительно низких температурах — 275°C — вместо температуры около 600°C при наличии кислорода (система Eminoх CRT) [8]. Этот процесс именуется пассивной регенерацией (в отличие от активной, когда используется принудительное подогревание, например за счёт подачи на вход фильтра топлива или иным способом [9]). На рис. 4 представлены гистограммы, показывающие эффективность этого процесса.

Протекание реакций идёт по следующим уравнениям:



Несмотря на кажущуюся простоту, реализация этого метода — регенерация — представляется достаточно сложным процессом из-за наличия большого числа факторов, влияющих как на образование диоксида азота, так и на окисление дисперсных частиц. К их числу относятся:

- выяснение (уточнение) влияния температурного диапазона интенсивного окисления дизельной сажи (дисперсных частиц) диоксидом азота с учётом оценки кинетических параметров этого процесса;
- оптимизация процесса образования диоксида азота на различных катализаторах и количественная оценка этого процесса;
- влияние продуктов сгорания, присадок в топливе на процессы конверсии  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ .

Практическая реализация. Описанная схема СНОГ в России показана на рис. 5 и разработана для до-

оборудования выпускной системы дизелей ЯМЗ-53411 и ЯМЗ-53601 (см. табл.). Каталитический нейтрализатор с сажевым фильтром размещены в одном корпусе.

Окислительный нейтрализатор и фильтр выполнены на металлических носителях, навитых из металлической нержавеющей гофрированной ленты. В качестве катализатора используется платина, поскольку альтернативных катализаторов на основе большой группы драгоценных металлов, переходных металлов и оксидов элементов переменной валентности не создано. Иногда используются платино-палладиевые катализаторы. Следует отметить, что платино-палладиевые катализаторы являются наиболее изученными низкотемпературными катализаторами (начинают активно работать с температур 190–200°C). Они имеют высокие объёмные скорости окисления и способны выдерживать длительные высокие тепловые нагрузки (до 600–700°C). Хорошо себя зарекомендовали в составе катализаторов блочной конструкции. Сажевый фильтр также выполнен на металлическом носителе. Для обеспечения активного дожигания сажи на носитель нанесён катализатор, но с почти в два раза меньшим содержанием платины по сравнению с окислительным блоком. В зарубежной практике катализатор наносится с плотностью, убывающей к концу реактора.

Система нейтрализации по варианту 2 включает селективную регенерацию восстановления (SCR). Она позволяет выборочно проводить восстановление азота при умеренных температурах (200–500°C) и вести процесс непрерывно в течение длительного времени.

Восстановление  $\text{NO}_x$  в избытке кислорода, характерном для ОГ дизельных двигателей, возможно только в присутствии катализатора и реагента-вос-

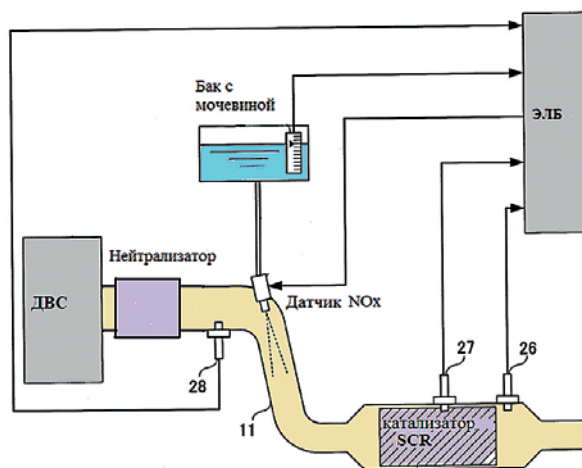


Рисунок 5. Окислительный нейтрализатор в одном корпусе с фильтром улавливания взвешенных частиц

Таблица. Характеристики каталитического нейтрализатора с сажевым фильтром в сборе для дизеля ЯМЗ-53411

Фирма-изготовитель	ООО «Роскатавто» (Тольятти)	ООО «Мобил ГазСервис» (Нижний Новгород)	ООО «Бозал-ГАЗ» (Нижний Новгород)
Максимальная мощность (нетто), кВт/мин <sup>-1</sup>	124,2/2 650		
Максимальное противодавление, кПа	22		
	Окислительный каталитический блок		
Объём окислительного блока, л	1,78	1,79	1,79
Содержание платины, г	1,26	1,26	1,26
Носитель катализатора	Металлическая фольга толщ. 0,04 мм, форма закрутки LS и гофрированная фольга толщ. 0,05 мм		
Плотность ячеек, ячеек/дм <sup>2</sup>	200		
Корпус цилиндрический	Цилиндрический	Цилиндрический	Цилиндрический
	Сажевый фильтр		
Носитель	Цилиндрический	Цилиндрический	Цилиндрический
Объём фильтра, л	4,0	5,77	5,77
Количество блоков	Один	Сдвоенный	Сдвоенный
Относительное содержание платины, г/дм <sup>3</sup>	—	—	0,71
Тип и конструкция	Гладкая металлическая фольга		
Материал	Нержавеющая сталь		
Толщина гладкой фольги, мм	0,3	0,11	0,11
Гофрированная, мм	0,065	—	—
Плотность ячеек, ячеек/дм <sup>2</sup>	200	330	300
Метод регенерации	Пассивная		

становителя (ими являются  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_x$ ,  $NH_3$  или его производные) при оптимальных температурах и мольном соотношении. Реально используемыми селективными восстановителями оксидов азота являются:

- соединения, содержащие аминогруппы ( $SCR - NO_x + NH_3 - process$ ) и
- углеводороды ( $SCR - NO_x + HC - process$ ).

Метод восстановления аммиаком получил широкое промышленное распространение [10, 11]. А в последние 10–15 лет он стал успешно развиваться в качестве метода восстановления  $NO_x$  в отработавших газах дизелей на транспортных средствах большой грузоподъёмности. За счёт его применения обеспечивается эффективность очистки  $NO_x$  до 80–90 %.

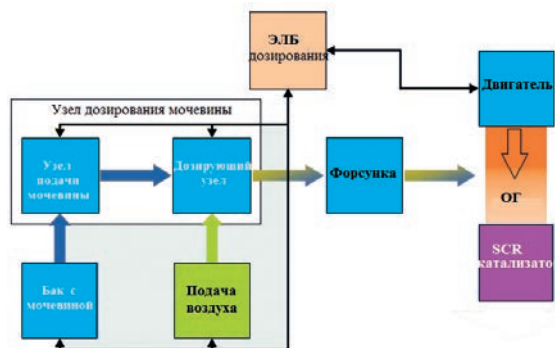


Рисунок 6. Принципиальная схема SCR и системы дозирования мочевины

В качестве восстанавливающего реагента используется 32,5%-й водный раствор мочевины, который впрыскивается в поток ОГ с участием воздуха. Номинальный диапазон рабочих температур реагента — от  $-11^{\circ}C$  до  $+60^{\circ}C$ .

Основной принцип процесса SCR состоит в снижении  $NO_x$  в результате взаимодействия с аммиаком в реакциях восстановления, например на катализаторе  $V_2O_5/TiO_2$ , который является наиболее изученным и эффективным по сравнению с катализаторами на основе Pt, оксидов Fe, Cr, Cu, V.

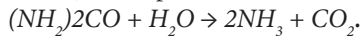
Раствор мочевины (в международной практике имеет название AdBlue) не токсичен и удобен в эксплуатации. Основным преимуществом мочевины является наличие её на рынке в связи с применением в различных областях хозяйственной деятельности. Недостатком считается сравнительно высокая точка замерзания раствора мочевины ( $-11^{\circ}C$ ). Однако этот недостаток может быть устранён путём нагрева системы дозирования мочевины.

Аммиак, участвующий в реакции, по токсичности сопоставим с  $NO_x$ : ПДК  $NH_3 = 20$  мг/м<sup>3</sup>, ПДК  $NO_x = 5$  мг/м<sup>3</sup>. Поэтому восстановление  $NO_x$  аммиаком  $NH_3$  требует точной дозировки восстановителя.

В процессе восстановления  $NO$  аммиаком наблюдается образование  $N_2O$ . Добавление воды при высоких температурах положительно влияет на активность и селективность, поскольку тормозит окисление аммиака кислородом.

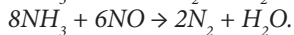
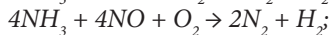
В первой секции катализатора SCR мочевины разлагается с образованием аммиака (идёт процесс гидролиза).

Реакции гидролиза:



В следующей секции этого катализатора аммиак взаимодействует с оксидами  $NO_x$  с образованием азота и воды.

Основная SCR-реакция протекает следующим образом:



Общий вид SCR-системы показан на рис. 6.

Стратегия дозирования строится таким образом, чтобы предотвратить проскок избыточного  $NH_3$ .

Описанная система SCR совместно с окислительным нейтрализатором широко применяется для удовлетворения требований Евро-4 на грузовых транспортных средствах такими компаниями, как, например, Scania, Atego, Axor, Actros и другие.

Практическая реализация. В России описанная схема комбинированной СНОГ с селективным восстановлением SCR разработана и используется для оборудования выпускной системы дизелей КамАЗ-740.

Исходя из проведённого исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Значения показателей норм Евро-4 могут быть достигнуты только за счёт применения комплексной системы нейтрализации, состоящей из группы отдельных каталитических устройств, объединённых функциональной зависимостью выполнения заданного процесса, имеющего целью обеспечить протекание окислительных и восстановительных химических реакций в целях оптимально эффективной нейтрализации и фильтрации вредных веществ в ОГ. Создание такой системы может и должно сопровождаться изменением характеристик двигателя и его систем.

2. В настоящий момент для достижения норм Евро-4 используются два варианта систем нейтрализации. Первый состоит из окислительного нейтрализатора и фильтра улавливания массы взвешенных частиц при условии, что регулировка системы топливоподачи Common Rail и характеристики двигателя обеспечивают низкие уровни выбросов оксидов азота. Второй вариант включает применение окислительного нейтрализатора и системы селективного восстановления оксидов азота SCR при условии, что регулировка системы топливоподачи Common Rail и характеристики двигателя обеспечивают низкие уровни выбросов массы взвешенных частиц.

3. Указанные варианты СНОГ оказались достаточно точными только для достижения требований норм Евро-4, однако для обеспечения требований норм Евро-5 и выше в перспективе необходимо разрабатывать комбинированные СНОГ, сочетающие в себе совокупность химических процессов обеих вышеописанных схем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Charlton S. J. Developing Diesel Engines to Meet Ultra-low Emission Standards. — Cummins Inc. Diesel Exhaust Aftertreatment, 2000–2007: edited by M. Khair, F. Millo. — PT-126, SAE International, U. S. A. — С. 41–77.
- Maier R., Mahr B., Projahn U. Development of Fuel Injection Systems for Future Demands: 2<sup>nd</sup> AVL International Commercial Powertrain Conference. — Graz, Austria. — 2003.
- Dieter H. E. Seher, Reichelt M., Wickert S. Control Strategy for NO<sub>x</sub> — Emission Reduction with SCR. — Robert Bosch GmbH. Diesel Exhaust Aftertreatment, 2000–2007: edited by Khair M., Millo F. — PT-126, SAE International, U. S. A. — С. 367–371.
- Czerwinski J., Petermann J. L., Mayer A., Lemaire J. Diesel NO<sub>2</sub> Emissions with Different DPFs and DOCs. — 2006. — С. 11 [Электронный ресурс]. URL: [http://www.akpf.org/pub/2006\\_no-no2\\_munich.pdf](http://www.akpf.org/pub/2006_no-no2_munich.pdf) (дата обращения: 16.03.2014).
- Kittelson D. B. Engines and Nanoparticles: a Review. — Journal of Aerosol Science. — 1997. — № 5–6. — С. 575–588.
- Азаров В. К., Кутенёв В. Ф., Степанов В. В. О выбросе твёрдых частиц автомобильным транспортом. — Журнал автомобильных инженеров. — 2012. — № 6 (77). — С. 55–58.
- Азаров В. К., Кутенёв В. Ф., Степанов В. В. Реальный выброс твёрдых частиц автомобильным транспортом. — Журнал автомобильных инженеров. — 2013. — № 3 (80). — С. 81–93.
- CRT<sup>®</sup> System Operation & Maintenance Manual. — EminoX Ltd North Warren Road, Gainsborough, Lincolnshire. — С. 20 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eminox.com/assets/documents-and-downloads/English%20CRT%20manual%20LR.pdf> (дата обращения: 16.03.2014).
- Emission Control Technology for Heavy-duty Vehicles: Final Report. — Graz: University of Technology, Institute for Internal Combustion Engines and Thermodynamics. — 2002.
- Porter R. C. Clean Coal Technology. Control of Nitrogen Oxide Emission: Selective Catalytic reduction (SCR). — С. 20.
- Панчишный В. И., Моисеев С. П., Бондарева Н. К. Создание системы нейтрализации повышенной эффективности для магистрального автопоезда // НТО ГНЦ РФ НАМИ. — 1998. — № 01.2.00.104.571.