

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ВЫБРОСАМИ САЖИ И БЕНЗ(А)ПИРЕНА ТЕПЛОВЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ НА УГЛЕВОДОРОДНОМ ТОПЛИВЕ

© 2009 С. Г. Матвеев, М. Ю. Орлов, И. В. Чечет, А. В. Семёнов

Самарский государственный аэрокосмический университет

Рассмотрены вопросы адсорбции бенз(а)пирена частицами сажи. Проведены исследования адсорбирующих свойств углеводородных адсорбентов (активированного угля и сажи) по отношению к бенз(а)пирену и оценка возможной экстракции данного углеводорода. Высказана гипотеза о причинах расхождений экспериментальных данных по выбросу бенз(а)пирена тепловыми двигателями.

Адсорбция, экстракция, бенз(а)пирен, сажа, ПАУ, активированный уголь, канцероген, двигатель

Продукты сгорания углеводородных топлив тепловых двигателей содержат различные компоненты, загрязняющие окружающую среду: оксид углерода, несгоревшие углеводороды, оксиды азота и сажу. Кроме перечисленных соединений в выхлопных газах могут присутствовать альдегиды, оксиды серы, канцерогенные и другие вредные вещества. Их воздействие на организм человека отличается большим многообразием. Так, твердые частицы углерода (сажа) являются нетоксичными. Однако их пористая поверхность способна задерживать на себе микрочастицы других соединений, например, канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), индикатором присутствия которых в продуктах сгорания является бенз(а)пирен (БП) [1]. В результате сажа приобретает канцерогенные свойства.

В работе [2] показано, что одним из основных факторов распространения канцерогенов в окружающей среде является осаждение канцерогенных веществ из атмосферы и их адсорбция находящимися в воздухе твердыми частицами (пылью, сажой). При этом канцерогены, адсорбированные сажой значительно сильнее воздействуют на живые организмы. В первую очередь это относится к БП.

Исследование выброса БП топливосжигающими устройствами, в том числе ГТД, ГТУ и ДВС, а также изучение процесса его образования в пламени показало, что синтез этого канцерогенного углеводорода и других ПАУ является одним из начальных этапов сажеобразования в зоне горения топливовоз-

душных смесей [1,3,4]. В то же время свойства сажи как адсорбента БП в достаточной мере не исследованы.

Для определения концентрации БП (и других ПАУ) в выхлопных газах тепловых двигателей используют методику, основанную на зондовом способе отбора проб [1]. Она включает в себя прокачку продуктов сгорания через охлаждаемый пробоотборник, фильтр и криогенную ловушку, позволяющие улавливать все частицы сажи с адсорбированными на их поверхности ПАУ (включая БП) и более 95% БП, находящегося в парообразном состоянии. Для извлечения БП из системы пробоотбора используется экстракция в бензоле, при этом считается, что БП извлекается как непосредственно из элементов системы, так и из сажевых частиц. Вместе с тем в работе [5] показано, что большая часть фуллеренов, являющихся трехмерными аналогами ароматических молекул, остается в связанном состоянии и полностью не отделяются от сажи. Соответственно и адсорбированные молекулы ПАУ (включая БП) могут не в полной мере подвергаться экстракции из частиц сажи. Таким образом, измеренные в экстракте уровни концентраций канцерогенных углеводородов окажутся ниже их действительного значения в продуктах сгорания углеводородных топлив.

Поэтому в настоящей работе проведено исследование адсорбирующих свойств углеводородных адсорбентов (активированного угля и сажи) по отношению к БП и проведена оценка возможной экстракции данного углеводорода.

Как отмечено в работе [5], основными структурными элементами активированных углей и сажи являются графитоподобные нанокристаллы в виде дефектных и искажённых пачек гексагональных углеродных сеток. Основная разница между данными материалами заключается в характере укладки кристаллитов. В углях они образуют турбо-стратные слои, в саже формируются сферические частицы размером от 5-10 нм и более. Кроме того, сажевые частицы объединяются в агрегаты разнообразной формы (цепочки, спирали и т.д.). В связи с этим можно считать, что механизмы адсорбции сажи и углей в общих чертах имеют одинаковую природу [5]. Данный вывод позволил на первом этапе применить в качестве экспериментального материала медицинский активированный уголь производства Ирбитского химико-фармацевтического завода в форме стандартных таблеток массой 0,3 г.

Для изучения степени адсорбции БП в раствор данного углеводорода в бензоле объемом 40 мл (концентрация БП в растворе с погрешностью $\pm 5\%$ составила 12 мкг/мл) добавлялась одна таблетка активированного угля. стакан с раствором устанавливался на механической мешалке с частотой возвратно-поступательного движения платформы 2 Гц. Время перемешивания для серии опытов изменялось в диапазоне от 0,5 до 35 мин. Каждый образец раствора после извлечения из него таблетки угля с адсорбированным БП анализировался спектрально-флуоресцентным методом на ДФС-24 с целью определения остаточной концентрации БП, что позволило вычислить массу данного ПАУ поглощенного адсорбентом.

Результаты, представленные на рис.1, показывают, что в зависимости от времени перемешивания масса адсорбируемого БП возрастает до 260...290 мкг, что составляет около 60% от массы БП в исходном растворе. Интенсивная адсорбция наблюдается в диапазоне от 0,5 до 10 мин, при времени перемешивания более 25 мин происходит насыщение, и скорость адсорбции БП падает ниже 1 мкг/мин. Извлеченные из растворов таблетки угля с адсорбированным БП подвергались стандартной процедуре экстракции химически чистым бензолом (объемом 60 мл) с помощью ультразвуковой установки

УЗУ-0,25 два раза по 20 мин со сменой бензола [1]. Измерения экстрагированного БП в растворе бензола показали, что уровень извлечения данного углеводорода из активированного угля для всей серии опытов составляет 8,6...10,7% от адсорбированной массы (см. табл.1). Таким образом, значительная часть данного ароматического углеводорода (порядка 90%) остается в связанном состоянии и не отделяется от активированного угля даже при интенсивной экстракции в органическом растворителе. Аналогичные данные отмечены авторами работы [5] для фуллеренов в саже.

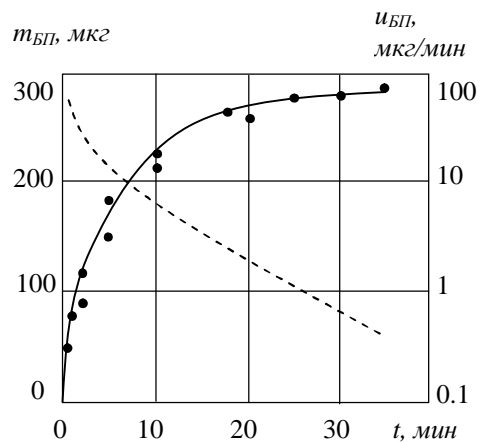


Рис.1. Влияние времени перемешивания на адсорбцию БП активированным углем:
 • масса адсорбированного БП ($t_{БП}$);
 --- скорость адсорбции БП ($u_{БП} = dt_{БП}/dt$)

Таблица 1 - Результаты опытов по адсорбции БП активированным углем и его последующего извлечения методом ультразвуковой экстракции

Время адсорбции, мин	2	5	17,5	25	30	35
Масса поглощённого БП, мкг	117	185	265	279	281	290
Масса извлечённого БП, мкг	10,1	16,1	27,1	29,3	26,4	31,0
Доля извлечённого БП, %	8,6	8,7	10,2	10,5	9,4	10,7

Для подтверждения эффективности стандартной методики экстракции (ультразвуковая экстракция на УЗУ-0,25 два раза по 20 мин со сменой бензола [1]) проведены опыты по исследованию динамики выхода БП из насыщенного данным ПАУ активированного угля в зависимости от времени экстракции. Использовались два образца стандартной таблетки угля, насыщенные по изложенной выше методике бенз(а)пиреном:

образец А – время перемешивания 10 мин, масса адсорбированного БП 215 мкг; образец В – время перемешивания 20 мин, масса адсорбированного БП 260 мкг. Оба образца подвергались ультразвуковой экстракции в бензоле (объем 40 мл) шесть раз со сменой бензола по следующей временной схеме: 1 мин, 2 мин, 3 мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин. Суммарное время экстракции составило 41 мин. Представленные на рис. 2 данные показывают, что для обоих образцов период интенсивной экстракции осуществляется в течение первых 20 мин. После 40 мин скорость извлечения БП падает до 0,1 мкг/мин, поэтому дальнейшее увеличение времени экстракции уже не приведет к существенно росту выхода БП из образцов угля. При этом доли извлеченного БП (9,6% для образца А; 8,8% для образца В) хорошо согласуются с данными, полученными стандартной методикой экстракции (см. табл.1).

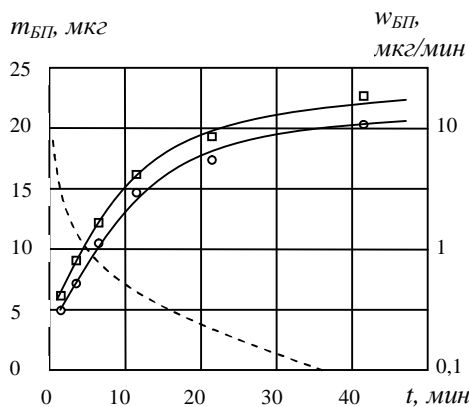


Рис.2. Влияние времени экстракции на извлечение БП из активированного угля: масса извлеченного БП ($m_{БП}$)
 ○ - образец А, □ - образец В;
 --- скорость извлечения БП ($w_{БП} = dm_{БП}/dt$)

Проведенные исследования показали, что по сравнению со стандартной методикой экстракции БП [1], увеличение времени экстракции и частоты смены бензола как органического растворителя не приводит к повышению доли БП, извлекаемого из образцов угля. То есть, в любом случае значительная часть (для условий наших опытов порядка 90%) адсорбированного активированным углем БП остается в связанном состоянии и не отделяется.

Для проведения опытов с образцами сажи в пламя диффузионного турбулентного факела пропана помещалась охлаждаемая

металлическая трубка (диаметром 25 мм), на поверхности которой оседали частицы сажи. Из полученной непосредственно в процессе горения углеводородного топлива сажи отбирался образец массой 0,2 г, который подвергался стандартной экстракции в бензоле с целью максимально возможного извлечения БП, адсорбированного сажей в пламени. С учетом проведенных исследований на активированном угле полностью извлечь данный углеводород вероятно не представляется возможным. «Очищенный» образец сажи помещался в раствор БП в бензоле (объем 80 мл; концентрация БП - 11 мкг/мл) и подвергался перемешиванию в течение 120 мин. Проведенные измерения показали, что образец сажи адсорбировал 480 мкг БП или 54% от массы данного углеводорода в растворе бензола. При последующей экстракции стандартным методом масса извлеченного БП составила 44 мкг или 9,2% от количества адсорбированного БП. Соответственно, и в рамках данного постановочного эксперимента с сажей получены результаты, хорошо согласующиеся с серией опытов на активированном угле, что подтверждает выводы авторов работы [5] об одинаковой природе механизмов адсорбции активированных углей и сажи.

Таким образом, в рамках данной работы установлено:

1. Адсорбционные свойства сажи в целом находятся на уровне активированного угля, что позволяет при более детальном изучении процессов адсорбции канцерогенных ПАУ (в том числе БП) и последующий экстракции данных ароматических углеводородов для целей измерения их концентраций в продуктах сгорания тепловых двигателей использовать стандартные образцы углей. Последнее повысит достоверность и воспроизводимость результатов, т.к. стандартные таблетки активированного угля имеют постоянные свойства, а образцы сажи, отобранные из зоны горения могут отличаться по своим характеристикам в зависимости от условий сжигания топлив.

2. При отборе проб для определения концентрации БП (и других ПАУ) из потоков или зон горения, насыщенных сажевыми частицами, необходимо учитывать адсорбцию ароматических углеводородов сажей и

установленный факт о невозможности полностью экстрагировать всю массу этих веществ органическими растворителями. Поэтому, измеренные в экстракте концентрации канцерогенных углеводородов могут оказаться ниже их действительного значения в продуктах сгорания углеводородных топлив.

Библиографический список

1. Лукачѐв, С.В. Образование и выгорание бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив / С.В. Лукачѐв, А.А. Горбатко, С.Г. Матвеев. – М.: Машиностроение, 1999. – 153 с.
2. Шабад, Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде / Л.М. Шабад. – М.: Медицина, 1973. – 367 с.
3. Лавров, Н.В. О механизме образования бенз(а)пирена / Н.В. Лавров, Н.Л. Стасевич, Г.М. Комина // Докл. АН СССР. – 1972. – Т.206. - №6. – С.1363-1366.
4. Лукачѐв, С.В. О моделировании процесса образования бенз(а)пирена на основе глобальных реакций / С.В. Лукачѐв, С.Г. Матвеев, А.Ф. Урывский // Изв. вузов. Авиационная техника. – 1996. – №1. – С.62-64.
5. Берѐзкин, В.И. Фуллереновые микро-

кристаллы как адсорбенты органических соединений / В.И. Берѐзкин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37. - Вып.7. – С.802-810.

References

1. Lukachev S.V., Gorbatko A.A., Matveev S.G. Benz(a)pyrene formation and burning under hydrocarbons fuels combustion. –M.: mechanical engineering, 1999. – 153 p.
2. Shabad L.M., About carcinogenes circulations in the environment. –M.: Medicine, 1973. – 367 p.
3. Lavrov N.V., Stasevich N.L., Konina G.M. About benzo(a)pyrene formation scheme. – 1996. Proceeding of the Academy of Sciences USSR. – 1972. – Т.206, №6. – P.1363-1366.
4. Lukachev S.V., Matveev S.G., Uriwsky A.F. About benzo(a)pyrene simulations on basis of the global reactions. // Aviation technics. - 1996. №1. – P.62-64.
5. Berezkin V.I., Viktorovskii I.V., Vul' A.Ya and other. Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. // Physics and technics of the semi-conductors. -2003. –Т.37,№7, -P.802-810.

THE INTERCONNECTION BETWEEN THE BENZO(A)PYRENE AND THE SOOT EMISSIONS HEAT-ENGINE USING HYDROCARBONS FUELS

© 2009 S. G. Matveev, M. Yu. Orlov, I. V. Chechet, A. V. Semenov

Samara State Aerospace University

The benzo(a)pyrene absorption on the soot particles are viewed. The investigation is carried out of the absorption properties carbons adsorbents (activated carbon and soot) to benzo(a)pyrene and estimate the possible extraction. A hypothesis about difference of experimental data benzo(a)pyrene emissions by heat-engine was expressed.

Adsorption, extraction, benzo(a)pyrene, soot, PAH, activated carbon, carcinogen, engine

Информация об авторах

Матвеев Сергей Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей Самарского государственного аэрокосмического университета. Тел. (846) 335-64-36. E-mail: chechet@ssau.ru. Область научных интересов: процессы горения и смесеобразования, выбросы вредных веществ, химическая кинетика горения.

Орлов Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей Самарского государственного аэрокосмического университета. Тел.

(846) 267-45-67. Область научных интересов: рабочий процесс в ДВС, образование и выброс вредных веществ.

Чечет Иван Викторович, ассистент кафедры теплотехники и тепловых двигателей Самарского государственного аэрокосмического университета. Тел. (846) 267-45-67. E-mail: chechet@ssau.ru. Область научных интересов: процессы горения и смесеобразования, химическая кинетика, численное моделирование процессов горения.

Семёнов Александр Викторович, заведующий лабораторией кафедры теплотехники и тепловых двигателей Самарского государственного аэрокосмического университета. Тел. (846) 267-45-67. Область научных интересов: экспериментальные исследования в камерах двигателей.

Matveev Sergey Gennadyevich, Candidate of Technical Science, associate professor of the chair of heating engineering and heat-engine department of Samara State Aerospace University. Phone: (846) 335-64-36. E-mail: chechet@ssau.ru. Area of research: combustion, mixing, emissions and formation hazardous substances, chemical kinetics.

Orlov Michail Yuryevich, Candidate of Technical Science, associate professor of the chair of heating engineering and heat-engine department of Samara State Aerospace University. Phone: (846) 267-45-67. Area of research: experimental investigation in combustion chamber, emissions and formation hazardous substances.

Chechet Ivan Victorovich, junior member of teaching or research staff of the chair of heating engineering and heat-engine department of Samara State Aerospace University. Phone: (846) 267-45-67. E-mail: chechet@ssau.ru. Area of research: combustion, mixing, chemical kinetics, combustion simulations.

Semenov Aleksander Victorovich, head of the laboratory of the chair of heating engineering and heat-engine department of Samara State Aerospace University. Phone: (846) 267-45-67. Area of research: experimental investigation in combustion chamber.