

# РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ

**В.Н. Ложкин, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации;**  
**И.А. Онищенко;**  
**О.В. Ложкина, кандидат химических наук, доцент.**  
**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

В статье на основе анализа баланса тепла в нейтрализаторе отработавших газов дизеля расчетным путем с использованием модели гетерогенного катализа и экспериментальных данных производятся оценки генерации избыточного тепла окисления оксида углерода, углеводородов и сажи при возникновении в «жестких» климатических условиях Арктики нештатных пожарно-аварийных режимов эксплуатации транспортного средства. Избыточным считается тепло, выделяемое сверх потребности эффективного обезвреживания вредных (загрязняющих) веществ в условиях естественного контакта каталитического нейтрализатора с холодным арктическим воздухом. Формулируются основные технические причины вероятных пожарно-аварийных режимов работы каталитических нейтрализаторов в «суровых» условиях Арктики.

*Ключевые слова:* Арктика, транспортный двигатель, пожарно-аварийный режим, тепловой баланс, гетерогенный катализ, математическая модель, расчетное исследование

## NUMERICAL INVESTIGATIONS OF FIRE RISK OF CATALYTICAL CONVERTORS OPERATING IN ARCTIC CONDITIONS

V.N. Lozhkin; I.A. Onishenko; O.V. Lozhkina.  
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Evaluation of the excess heat generated in the process of catalytic oxidation of carbon monoxide, hydrocarbons and soot as a result of emergency operation of vehicles in climatic conditions of the Arctic region, is realized on the basis of heat balance analysis in the converter for the diesel exhaust gases using a heterogeneous catalysis model and experimental data. The heat generated in excess of the needs of an effective neutralization of harmful substances (pollutants) in the conditions of the contact of the catalytic converter with cold Arctic air is considered to be excessive. Main technical reasons of fire-emergency modes of operation of catalytic converters in the «harsh» conditions in the Arctic are also formulated.

*Keywords:* Arctic, transport motor, fire-alarm mode, heat balance, heterogeneous catalysis, mathematical model, numerical modeling

Развитие системы МЧС России (МЧС-2030) [1] в долгосрочной перспективе освоения Арктики предусматривает решение приоритетной проблемы безопасной экологической (ресурсосбережение, токсичность) и пожарно-технической (возгорания и взрывы) эксплуатации транспортных энергетических установок [2]. Решение этой проблемы на сегодняшний день невозможно представить без применения транспортных средств, оснащенных каталитическими нейтрализаторами (КН).

В этой связи приобретает особую актуальность постановка и решение научно-теоретической и практической задачи поддержания эффективной [3] и безаварийной эксплуатации КН транспортных средств специального и гражданского назначения на основе

рационального и безопасного использования тепла, выделяемого при гетерогенном катализе оксида углерода (СО), углеводородов ( $C_nH_m$ ) и сажи отработавших газов (ОГ) двигателя в «суровых» климатических условиях Арктики.

На основании анализа критичности арктического климата по отношению к надежности работы транспортного двигателя и топливно-каталитических систем, выполненного в работе [2], следует ожидать высокую вероятность пожарно-опасных отказов в системах электронного регулирования состава топливно-воздушной смеси, каталитической регенерации сажевых фильтров, наконец, преждевременного износа цилиндропоршневой группы (ЦПГ). Следовательно, повышенный риск возникновения отмеченных отказов, будет сопряжен с экологической опасностью [4] и повышением риска возникновения пожарно-опасного перегрева блоков КН до уровня температур оплавления термостойких керамических и металлических блоков (рис. 1) 3000–3200 К.



Рис. 1. Фотография оплавленного металлического блока-носителя КН при аварийных режимах работы автомобильного двигателя внутреннего сгорания

Все это и актуализировало необходимость проведения численного (расчетного) исследования.

### Физическая и математическая модели

Теоретический анализ специфики гетерогенного катализа в блочном КН (рис. 1) с ленточным металлическим носителем  $Pt$  (платины) на пористой поверхности слоя  $\gamma-Al_2O_3$ , описанной в работе [5], позволяет для климатических условий Арктики сделать обоснованное допущение о вероятности протекания результирующего физико-химического процесса по внешне (в каналах «сот») и внутри (в порах) диффузионному механизму.

Важно иметь в виду, что тепло в КН, вне зависимости от принимаемой физико-химической и математической моделей результирующего процесса катализа, реально будет выделяться там, где непосредственно протекает химическая реакция окисления, то есть, в порах слоя  $\gamma-Al_2O_3$  каждого канала «сотового» блока.

По принимаемой модели «псевдообъемного» результирующего процесса [5] условно рассматриваем поставленную задачу выделения тепла в порах, как если бы химическая реакция окисления протекала во всем объеме слоя  $\gamma-Al_2O_3$ , независимо от диаметра и геометрической конфигурации (искривленности) пор. Процесс диффузии реагирующих веществ в «толще» пористого слоя в соответствии с принятой условной физико-химической (кинетической) моделью представляем путём введения условного параметра (и понятия)

эффективного коэффициента диффузии  $D_{эф}$ , определённого таким образом, чтобы уравнение диффузии в массе пористого материала подчинялось уравнению:

$$\frac{dc}{dt} = D_{эф} \cdot \Delta C - W'(C),$$

где  $C$  – концентрация реагирующего вещества в некоторой точке внутри «толщи» пористого слоя;  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $W'(C)$  – эффективная скорость химической реакции окисления, равная количеству вещества, отреагировавшего (расходуемого) в этой точке за единицу времени в единице объёма вследствие условной химической реакции, определяемой математическим выражением Аррениуса (названного уравнением истинной кинетики)  $n$ -го порядка  $k'c^n$ , где  $k'$  – по смыслу – константа только условной химической реакции, названной «псевдообъёмной» реакцией.

Далее принимаем условие стационарности процесса катализа ( $dc/dt=0$ ), что логично допустить для установившегося режима работы транспортного двигателя, и вводим другое условное понятие (допущение) о «бесконечной толщине» пористого слоя  $\gamma-Al_2O_3$ . Иными словами, условного модельного представления всей искривленной поверхности, на которой в реальности проходят акты гетерогенного окислительного катализа, плоской поверхностью и, следовательно, рассматривать диффузионные потоки только в одном направлении – нормальном к этой поверхности.

Математическая интерпретация процесса катализа после введения допущений существенно упрощается. Скорость суммарного (результатирующего) процесса  $dm/dt$ , которую условно называем «макроскопической» (в отличие от скорости при моделировании процесса катализа на «нано» уровне [5, 6]), выражает общее количество вещества, реагирующее за единицу времени на единице свободной поверхности слоя (следует отличать от полной нерегулярной искривленной поверхности пор слоя  $\gamma-Al_2O_3$ )  $\gamma-Al_2O_3$ . Логично вытекающим отсюда физическим представлением (моделью) является постановка в соответствие «макроскопической» скорости «псевдообъёмной» химической реакции диффузионного потока реагирующих веществ, проходящих через условно «свободную» поверхность реагирования во всей толще слоя  $\gamma-Al_2O_3$ .

При таких допущениях математически нетрудно «макроскопическую» скорость результирующего процесса представить пропорциональной среднему геометрическому из скорости, собственно, химической реакции  $k'c_1^n$  и скорости диффузии реагентов  $D_{эф} \cdot C_1$ :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \sqrt{\frac{2}{n+1} D_{эф} \cdot k' \cdot c_1^{n+1}},$$

где  $n$  – порядок химической реакции;  $C_1$  – концентрация реагирующего вещества у поверхности активного слоя  $\gamma-Al_2O_3$  со стороны «ядра» потока ОГ, протекающих по каналам «сотового» блока.

Далее будем предполагать, что для установившихся режимов испытаний транспортного двигателя КАМАЗ-7403 скорость выше рассмотренного результирующего процесса катализа в КН (рис. 2) и, следовательно, генерации тепла в слое  $\gamma-Al_2O_3$  обеспечиваются, соответственно, выше рассмотренной кинетикой и, как конечный результат, термохимией брутто процессов окисления. По аналогии с ранее выполненным исследованием [6], расчет тепловых эффектов результирующих процессов катализа осуществлялся по измеренным значениям расхода воздуха и концентраций оксида углерода (CO), углеводородов ( $C_nH_m$ ) и сажи ОГ, то есть концентрациям окислителя и горючих веществ, поступающих в КН в составе ОГ.

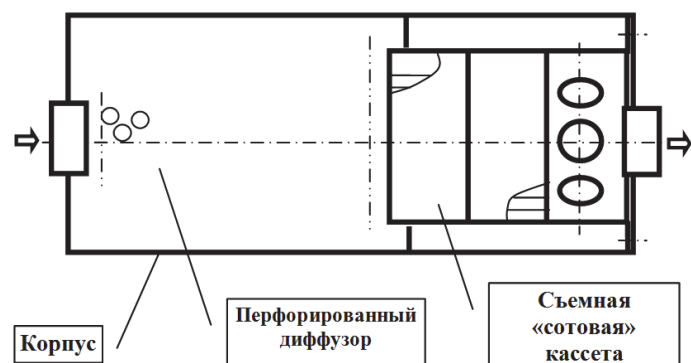


Рис. 2. Схема КН с совмещением функции глушения шума для двигателя КАМАЗ-7403, испытанного в ОАО «КАМАЗ» (г. Набережные Челны)

Для этого были использованы ранее полученные результаты экспериментов на испытательной станции ОАО «КАМАЗ» (г. Набережные Челны). Испытательный стенд был укомплектован двигателем КАМАЗ-7403 мощностью 184 кВт, индукторной тормозной установкой модели ЕД-41, расходомером топлива фирмы «Мотортест» (Болгария) и другими измерительными приборами в соответствии с требованиями ГОСТ 14846–81.

Оптическая плотность ОГ (дымность) измерялась измерителем непрозрачности (аттестованным дымомером) модели PR-1 фирмы «PIERBURG» (Германия) в единицах «Бош». Перевод значений дымности из единиц «Бош» в проценты поглощения света выполнялся по таблице, рекомендованной фирмой «Перкинс» (Великобритания). Перевод значений оптической плотности ОГ (процентов поглощения света  $K$ ) в концентрацию сажи осуществлялся по ранее полученному эмпирическому уравнению:

$$C_c = 1,26255 \cdot 10^{-4} \cdot K^2 + 1,97748 \cdot 10^{-3} \cdot DK + 3,67243 \cdot 10^{-2}, \text{ г/м}^3,$$

где  $C_c$  – концентрация сажи, г/м<sup>3</sup>;  $D$  – значение дымности ОГ, %, рассчитанное по измеренным значениям дымности аттестованным прибором PR-1 фирмы «PIERBURG» (Германия).

Измерение горючих газообразных веществ с ОГ окиси углерода (CO) и суммарных углеводородов ( $C_nH_m$ ) осуществлялось аттестованным газоанализатором АМА 2000 фирмы «PIERBURG».

Расчеты тепла, выделяемого в КН в результате протекания каталитической реакции, производились для технически исправного состояния двигателя по действительным (измеренным) значениям концентраций оксида углерода (CO), углеводородов ( $C_nH_m$ ) и дымности ОГ и его «гипотетически» аварийного состояния (как если бы значения концентрации оксида углерода (CO) и углеводородов ( $C_nH_m$ ) на входе в КН возросли в десять раз, а дымность возросла до 95 % по шкале поглощения света).

Исходные данные и результаты расчетов в соответствии с разработанной математической моделью представлены в таблице в следующих обозначениях показателей:  $n$  – частота вращения коленчатого вала двигателя, мин<sup>-1</sup>;  $N_e$  – эффективная мощность двигателя, кВт;  $t_{ог}$  – температура ОГ на входе в КН, °C;  $G_T$  – часовой расход топлива, кг/ч;  $G_B$  – часовой расход воздуха, кг/ч;  $G_{ог}$  – расход ОГ, поступающих в КН, кг/ч;  $C_{co}$  – концентрации оксида углерода в ОГ на входе и на выходе КН, млн<sup>-1</sup>;  $G_{co}$  – расход оксида углерода на входе и выходе КН, г/ч;  $C_{сн}$  – концентрации углеводородов в ОГ на входе и на выходе КН, млн<sup>-1</sup>;  $G_{сн}$  – расход углеводородов на входе и выходе КН, г/ч;  $K$  – дымность ОГ на входе и выходе КН, %;  $C_c$  – концентрация сажи на входе и выходе КН, г/м<sup>3</sup>;  $G_c$  – расход сажи на входе и выходе КН, г/ч;  $\eta_{co}$ ,  $\eta_{сн}$ ,  $\eta_K$  – эффективность катализа,

соответственно, по оксиду углерода, углеводородам и дымности  $OГ$ , %;  $q_{CO}$ ,  $q_{CH}$ ,  $q_c$  – тепловая производительность (мощность генерации тепла) в слое  $\gamma-Al_2O_3$  КН в результате окисления, соответственно, оксида углерода, углеводородам и сажи, кДж/ч;  $Q_{кат}$  – суммарная тепловая производительность (мощность генерации тепла) в слое  $\gamma-Al_2O_3$  КН, кДж/ч;  $(Q_{кат})_{авар}/(Q_{кат})_{испр}$  – превышение суммарной тепловой производительности (мощности генерации тепла) КН, работающим в пожарно-аварийном режиме над суммарной тепловой производительностью (мощности генерации тепла) КН исправного двигателя, разы;  $X.x.$ ,  $M_{max}$ ,  $Ne_{ном}$  – условные обозначения, соответственно режимов работы двигателя при холостых ходах, максимального крутящего момента и номинальной мощности.

Красным цветом в таблице выделены «гипотетические» значения исходных концентраций пожарно-опасных веществ и значения показателей, характеризующих пожарную опасность работы КН. Конечные концентрации экологически опасных веществ оставляли неизменными. На основании того, что по экспериментальным данным [2] при существенном повышении концентрации окисляющихся веществ и, следовательно, температуры в слое  $\gamma-Al_2O_3$  за счет гетерогенной реакции эффективность нейтрализации не уменьшается, а чаще, возрастает.

Следует отметить, что аварийные состояния двигателей, вызывающих многократные (порой, более, чем в 40 раз) превышения концентраций в ОГ  $CO$ ,  $C_nH_m$  и сажи, регистрировались в реальной эксплуатации у автотранспортных средств непосредственно на дорогах [7]. Такие редкостные явления на дорогах квалифицировались как чрезвычайные ситуации по экологической безопасности [4, 7].

Как оказалось, они обусловлены, чаще всего, для дизельных двигателей высокими износами ЦПГ, «залеганиями» уплотнительных поршневых колец и пропусками самовоспламенения топлива при низких температурах наружного воздуха, поломками пружин и «подпрысками» форсунок, разрегулировками системы газораспределения.

Для бензиновых и газобаллонных автомобилей, дополнительно к отмеченным причинам – разрегулировками и пропусками зажигания, переобогащением топливоздушная смеси и др. При движении в потоке автотранспорта за такими аварийными автомобилями наблюдается шлейф густого дыма голубых, серых и черных оттенков с едким запахом (рис. 3).

Таблица. Расчет количества тепла, выделяющегося в результате каталитической реакции  $Q_{кат}$  в КН при исправном и «гипотетически аварийном» состоянии двигателя КАМАЗ-7403

Режим работы	Состояние	$n$ , мин <sup>-1</sup>	$Ne$ , кВт	$t_{ог}$ , °C	$G_T$ , кг/ч	$G_B$ , кг/ч	$G_{ог}$ , кг/ч	$C_{CO}$ , млн <sup>-1</sup>	
								до КН	после
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$M_{max}$	Испр.	1700	141,3	400	31,0	730	761	570	60
	Авар.	1700	141,3	400	31,0	730	761	<b>5700</b>	60
$Ne_{ном}$	Испр.	2600	184,0	450	44,8	1350	1395	700	90
	Авар.	2600	184,0	450	44,8	1350	1395	<b>7000</b>	90

Продолжение таблицы

$G_{CO}$ , г/ч		$\eta_{CO}$ , %	$C_{CH}$ , млн <sup>-1</sup>		$G_{CH}$ , г/ч		$\eta_{CH}$ , %	$K$ , %	
до КН	после		до КН	после	до КН	после		до КН	после
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
433,8	45,5	89,5	600	190	456,6	144,6	68,3	13	11
4338	45,5	98,9	<b>6000</b>	190	4566	144,6	96,8	<b>95</b>	11
976,4	126	87,1	590	200	822,9	279	66,1	9,5	8
9764	126	98,7	<b>5900</b>	200	8229	279	96,6	<b>95</b>	8

Продолжение таблицы

$\eta_K$ , %	$C_c$ , г/м <sup>3</sup>		$G_c$ , г/ч		$Q_{co}$ , кДж/ч
	до КН	после	до КН	досле	
21	22	23	24	25	26
15,4	0,0838	0,0738	62,8	55,3	3964,5
88,4	1,3640	0,0738	1022,6	55,3	<b>43843,2</b>
15,8	0,0669	0,0606	91,9	83,3	8691,2
91,6	1,3640	0,0606	1874,3	83,3	<b>98452,9</b>

Продолжение таблицы

$Q_{сн}$ , кДж/ч	$Q_c$ , кДж/ч	$Q_{кат}$ , кДж/ч	$(Q_{кат})_{авар} / (Q_{кат})_{испр}$
27	28	29	30
13063,2	254	17281,8	15,1
<b>185115,6</b>	<b>32724</b>	<b>261682,9</b>	
22775,0	291,9	31758,2	15,5
<b>332865,7</b>	<b>60589</b>	<b>491907,3</b>	



Рис. 3. Шлейф плотно черного дыма – косвенный «свидетель» аварийных экологически и пожарно-опасных для КН режимов работы двигателя. Такие черные окрашенности отработавших газов характерны для измеряемых значений оптической плотности (дымности) в диапазоне 95–98 % [2]

Рассматривая изображенный на рис. 2 КН как теплообменный аппарат, получаем уравнение теплового баланса системы «КН – окружающая среда»:

$$\Delta Q_{\Gamma} = \Delta Q_{кат} - \Delta Q_{потерь},$$

где  $\Delta Q_{\Gamma}$  – общее количество теплоты, получаемое ОГ в КН за время  $\Delta \tau$ , Дж;  $\Delta Q_{кат}$  – теплота, выделяющаяся в КН при катализе за время  $\Delta \tau$ , Дж;  $\Delta Q_{потерь}$  – суммарные

тепловые потери в КН за время  $\Delta\tau$ , Дж. Полученная математическая модель позволяет исследовать и рассчитывать процесс накопления теплоты в результате протекания гетерогенной каталитической реакции окисления оксида углерода (СО), углеводородов ( $C_nH_m$ ) и сажи ОГ при пожарно-аварийных режимах работы КН в условиях Арктики.

### Литература

1. О долгосрочных перспективах развития системы МЧС России (МЧС-2030): Доклад Министра Рос. Федерации по делам гражданской обороны и ликвидации последствий стихийных бедствий В.А. Пучкова. URL: <http://www.region-60.ru/novosti/zhizn/6556029/> (дата обращения: 15.05.2016).
2. Проведение аварийно-спасательных работ, тушение пожаров и применение пожарной и аварийно-спасательной техники в условиях Крайнего Севера: учеб. пособие / В.Н. Ложкин [и др.]. СПб.: С.-Петерб. ун-т ГПС МЧС России, 2016. 160 с.
3. Gaudet J.R., Andrew de la Riva, Eric J. Peterson, Trudy Bolin, and Abhaya K. Datye. Improved Low - Temperature CO Oxidation Performance of Pd Supported on La - Stabilized Alumina // ACS Catal. 3, 846 (2013) URL: <http://www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs400024u> (дата обращения: 11.07.2016).
4. Lozhkina O.V., Lozhkin V.N. Estimation of road transport related air pollution in Saint Petersburg using European and Russian calculation models // Journal Contents lists available at ScienceDirect «Transportation Research Part D». 2015. № 36. P. 178–189, journal homepage. URL: <http://www.elsevier.com/locate/t> (дата обращения: 11.07.2016).
5. Lozhkina O.V., Sorokina O.V., Lozhkin V.N. Proceedings of Abstracts 10th international Conference on Air Quality Science and Application, Milano. 2016. S. 179.
6. Ложкин В.Н., Гавкалюк Б.В., Ложкина О.В. Модель системы нейтрализации отработавших газов с аккумулярованием тепла для городского автотранспорта // Инновации на транспорте и в машиностроении: сб. трудов IV Междунар. науч.-практ. конф. СПб.: Нац. минерально-сырьевой ун-т «Горный», 2016. Т. I. С. 152–156.
7. Невмержицкий Н.В., Ложкина О.В., Цветков В.А. Результаты измерений чрезвычайно опасного загрязнения атмосферного воздуха частицами на автомобильных дорогах / под общ. ред. проф. В.Н. Ложкина // Измерения в современном мире: сб. науч. трудов V Всерос. науч.-практ. конф. СПб.: Политех. ун-т, 2015. С. 186–193.

### References

1. The report of V.A. Puchkov, the Minister of Russian Federation for the Civil Defence and Emergencies «About the long-term outlook of the development of the EMERCOM of Russia system (EMERCOM-2030)», examined on 30.10.2012 during the session of the EMERCOM expert board [digital resource]. URL: <http://www.region-60.ru/novosti/zhizn/6556029/>.
2. Recovery and firefighting operations, the use of firefighting and rescue technique under the conditions of Extreme North: study guide // V.N. Lozhkin, B.V. Gavkalyuk, O.V. Lozhkina, V.I. Vettegren, E.I. Orlov, M.I. Kukolev, A.G. Nesterenko, A.P. Reshetov, A.A. Bondar, D.V. Kosenko, L.A. Konnova / under the general editorship of HSW, member of NASFS, prof. V.N. Lozhkin, Doctor of Engineering. SPb.: S.-Petersburg un-t of State fire service of the EMERCOM of Russia, 2016. 160 p.
3. Jason R. Gaudet, Andrew de la Riva, Eric J. Peterson, Trudy Bolin, and Abhaya K. Datye, Improved Low - Temperature CO Oxidation Performance of Pd Supported on La - Stabilized Alumina, ACS Catal. 3, 846 (2013). URL: [www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs400024u](http://www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs400024u).
4. Lozhkina O.V., Sorokina O.V., Lozhkin V.N. Proceedings of Abstracts 10th international Conference on Air Quality Science and Application, Milano, 2016. P. 179.
5. Lozhkina O.V., Lozhkin V.N. Estimation of road transport related air pollution in Saint-Petersburg using European and Russian calculation models // Journal Contents lists available at ScienceDirect «Transportation Research Part D». 2015. № 36. P. 178–189, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/t](http://www.elsevier.com/locate/t).

6. Lozhkin V.N, Gavkalyuk B.V., Lozhkina O.V. The model of exhaust gas aftertreatment system with heat accumulation for urban motor-vehicle transport / Vehicle and machine engineering innovations: collected works of the IV International Research and Practice Conference. Volume 1. SPb.: National Mineral Resources University (Saint Petersburg Mining University), 2016. P. 152–156.

7. The measured data of extremely dangerous atmosphere pollution with particles on the roads / N.V. Nevmerzhitskiy, O.V. Lozhkina, V.A. Tsvetkov. Under the gen. ed. of prof. V.N. Lozhkin // collected works of the 5th All-Russian Research and Practice Conference «Changes in the modern world», June 2-4, 2015, SPb.: Polytechnic university publ., 2015. P. 186–193.