



УДК 621.43.068.4:543.27

DOI: 10.37128/2520-6168-2023-2-7

АНАЛІЗ СТАНУ І ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ ЩОДО ОЦІНКИ ВИХОДУ ДІОКСИДУ АЗОТУ (NO₂) З ВІДПРАЦЬОВАНИМИ ГАЗАМИ АВТОТРАКТОРНИХ ДВИГУНІВ**Анісімов Віктор Федорович**, д.т.н., професор**Сленич Анатолій Павлович**, асистент**Рябошапка Вадим Борисович**, к.т.н., старший викладач

Вінницький національний аграрний університет

Viktor Anisimov, Doktor of Technical Sciences, Full Professor**Anatoliy Yelenych**, Assistant**Vadim Ryaboshapka**, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer

Vinnytsia National Agrarian University

До кінця 20 століття перед людством виникла проблема необхідності захисту від самого себе. Дія ряду складних взаємообумовлених факторів призвело до порушення біологічної рівноваги в нашому світі, в системі людина – природа. Бурхливий розвиток науково – промислової цивілізації, демографічний вибух, недостатні вимоги до захисту навколишнього середовища, що пред'являлися до розвиваючої промисловості в минулому, поступове скорочення вільних, необроблених і лісних територій, а також безплановий розвиток міських зон сприяло зникненню деяких форм рослинного і тваринного світу. Перед лицем загрози поступового вимирання, людина, нарешті, зрозуміла, що для охорони біологічної рівноваги в природі необхідно розпочати загальну війну за чистоту повітря, води та землі. На міжнародній арені дана проблема визнана як одна із важливих.

Вперше поява смогу було зафіксовано в Лос-Анджелесі в кінці 40-х рр. XX ст. Причиною його стало надмірне забруднення повітря промисловими і транспортними викидами. У 1952 р явище смогу спостерігалось в Лондоні. Воно викликало катастрофічні наслідки - його жертвами стали близько 4 тис. осіб, які загинули через збільшення числа респіраторних захворювань під впливом смогу.

Відпрацьовані гази, що утворюються при згорянні паливоповітряної суміші в двигуні внутрішнього згорання, містять забруднюючі речовини, такі як оксид вуглецю (CO), оксиди азоту (NO_x), вуглеводні (HC) та тверді частинки (PM), які дуже шкідливі для людини та навколишнього середовища.

Особливо токсичні оксиди азоту, які утворюються при високій температурі та надлишку кисню. Обидві ці умови присутні в процесі згорання палива в будь-якому двигуні, але особливо багато їх утворюється в дизелі, оскільки повітря, що надходить в його циліндри, не дроселюється і завжди є його надлишок. Крім того, в камерах згорання виникає висока температура, а чим вона вища, тим більше утворюється оксидів азоту. З цих причин дизельний двигун викидає набагато більше оксидів азоту у вихлопних газах у порівнянні з бензиновим.

Ключові слова: окис азоту, проба, гази, токсичність, відбір.

Ф. 6. Рис. 9. Табл. 1. Літ. 9.

1. Постановка проблеми

Автотракторні двигуни внутрішнього згорання забруднюють атмосферу шкідливими речовинами, що викидаються з відпрацьованими газами, паливним випаровуванням та картерними газами. При цьому 95% токсичних компонентів, які виділяються дизелями, припадають на відпрацьовані гази, що являють собою багатокомпонентну суміш газів, парів, крапель рідин та дисперсних твердих частинок і які включають загалом до 1000 компонентів.

При ідеальному протіканні процесу згорання стехіометричної суміші вуглеводневого палива з повітрям у відпрацьованих газах повинні бути лише азот (N₂), діоксид вуглецю (CO₂) і пари води (H₂O). В реальних умовах відпрацьовані гази також містять оксид вуглецю, вуглеводні, альдегіди, тверді частинки, перекисні сполуки, надлишковий кисень, оксиди азоту та ін. Слід звернути увагу, що при згоранні стехіометричної суміші сумарна маса шкідливих домішок становить менше 0,3% від загальної маси вихлопу (для дизеля навіть менше 0,1 %), але саме вона визначає екологічний рівень двигуна.



Найбільші екологічні збитки від викидів шкідливих речовин, що утворюються в камері згоряння дизеля, припадає на оксиди азоту (NO_x), які представлені наступним рядом: NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . При цьому встановлено, що з усіх оксидів азоту, що містяться у відпрацьованих газах, на частку NO в двигунах з примусовим запалюванням припадає 98,0-99,5%, а у дизелів – до 95-98%. Причому сорт палива, що спалюється, не надає суттєвого впливу на утворення оксидів азоту у камері згоряння. З оксидів азоту NO_x , що містяться у відпрацьованих газах дизелів, 80–90 % припадає на монооксид азоту NO і 10-20% - на діоксид азоту NO_2 . Вміст інших газоподібних оксидів азоту у відпрацьованих газах дуже малі. Монооксид азоту є нестабільним компонентом. В атмосфері за нормальних умов монооксид азоту NO окислюється до діоксиду NO_2 на протязі від 0,5 до 100 годин, залежно від його концентрації у повітрі. При зниженні температури шкідливих речовин у атмосфері NO окислюється до NO_2 . У діапазоні температур 135-21 °С NO_2 знаходиться в суміші з N_2O_4 , а при температурі нижче 21 °С повністю переходить у N_2O_4 [5].

2. Аналіз останніх досліджень та публікацій

Точно визначити кількість шкідливих домішок, викинутих в атмосферу двигуном практично не можливо. Величина викиду шкідливих речовин залежить від багатьох чинників, таких, наприклад, як: конструктивні параметри, процесів підготовки і згорання суміші, режиму роботи двигуна і його технічного стану та інші. Проте на підставі даних про середній статистичний склад суміші для окремих видів двигунів і відповідну величину викиду токсичних речовин на 1 кг витраченого палива, знаючи витрату окремих палив, можна визначити сумарну емісію [1].

Склад відпрацьованих газів (табл. 1) істотно залежить від режиму роботи двигуна.

Таблиця 1

Граничний вміст основних шкідливих речовин у бензинових і дизельних двигунах

Назва речовини	Бензинові	Дизельні
Оксид вуглецю (CO), %	10	0,3
Вуглеводні (C_mH_n), %	2	0,5
Оксиди азоту (NO_x), %	0,6	0,2
Альдегіди (RCHO), %	0,2	0,05
Двооксид сірки, mg/m^3	0,003	0,015
Сажа, mg/m^3	100	2000
Сполуки свинцю, mg/m^3	60	-
Канцерогенні речовини (бенз(а)пірен), mg/m^3	25	10

Емісія навіть невеликої кількості NO_2 представляє серйозну проблему через високу токсичність цього компонента у відпрацьованих газах і його активної участі у фотохімічних реакціях у атмосфері. Оксиди азоту діють дратівливо на слизові оболонки очей, носа залишаються в легенях у вигляді азотної та азотистої кислот. Небезпека впливу полягає в тому, що отруєння організму проявляється не відразу, а поступово, причому будь-яких нейтралізуючих засобів немає. Окис азоту N_2O (геміоксид) – газ з приємним запахом, добре розчинний у воді, має наркотичну дію. Діоксид азоту NO_2 – бурий газ із задушливим запахом, реагує з водою з утворенням азотистої HNO_2 та азотної HNO_3 кислот, які руйнують легеневу тканину, викликаючи хронічні захворювання, незворотні зміни у серцево-судинній системі. Діоксид азоту використовується як окиснювач в ракетному паливі. Небезпечною є концентрація, яка складає більше 1-2 ppm. Вважається, що для організму людини оксид азоту приблизно в 10 разів небезпечніший за CO , а при врахуванні вторинних перетворень – у 40 разів. Оксиди азоту в поєднанні з вуглеводнями утворюють токсичні нітроолефіни. Встановлено, що їх безпосередній токсичний вплив на рослини проявляється при концентрації NO_x у повітрі в межах 0,5– 6,0 mg/m^3 [2].

Вирізняють наступні механізми утворення оксидів азоту: термічний, швидкий, паливний.

Утворення оксиду азоту NO по термічному механізму проходить у зоні продуктів згоряння за високої температури (понад 2000 °С) в результаті окислення атмосферного азоту вільним киснем. При цьому якщо утворення продуктів неповного згоряння палива визначається в основному недосконалістю організації процесу згоряння, то утворення NO_x – досконалістю згаданого процесу з точки зору ефективності використання енергії палива. Чим вища максимальна температура циклу, тим вищий його коефіцієнт корисної дії і тим більше утворюється оксидів азоту.



При згоранні багатой суміші емісія NO_x зменшується, що пов'язано з нестачею вільного кисню. У точці, коли відношення повітря-паливо приблизно дорівнює 16:1, концентрація NO сягає максимального значення. Це пояснюється збільшенням температури в камері згорання, яка за такого складу суміші досягає максимальних значень [5].

Відповідно до загальноприйнятої теорії термічного механізму Я.Б. Зельдовіча окислення азоту повітря в паливоповітряній суміші відбувається за фронтом полум'я з температурою вище 2000 К у зоні продуктів згорання при взаємодії вільних радикалів O і N . При цьому швидкість утворення NO значно нижча швидкості згорання, тому основна частина NO утворюється після завершення горіння:



Основні положення цієї теорії можна сформулювати наступним чином.

1. Окислення азоту відбувається за фронтом полум'я в зоні продуктів згорання.
2. Утворення оксиду азоту визначається максимальною температурою горіння, концентраціями азоту та кисню в продуктах згорання і не залежить від хімічної природи палива, яке бере участь в згоранні (за відсутності в паливі азоту).
3. Окислення азоту відбувається за ланцюговим механізмом. Визначальною є реакція $\text{O} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N}$, швидкість якої залежить від концентрації атомарного кисню.
4. Вихід оксидів азоту залежить від швидкості охолодження продуктів згорання.
5. У бідних сумішах (при малій рухливості реакції) вихід NO визначається максимальною температурою згорання, тобто кінетикою його утворення. У багатих сумішах вихід NO визначається кінетикою розкладання, тобто. загартуванням окису азоту, що утворився.
6. Махе-ефект відчутно впливає на утворення NO при горінні бідних сумішей та слабо при горінні багатих.

3. Мета досліджень

Метою досліджень є аналіз способів та методів оцінки концентрації діоксиду азоту у відпрацьованих газах автотракторних двигунів внутрішнього згорання та визначення основних шляхів зниження токсичності відпрацьованих газів двигунів для зменшення їх впливу на стан здоров'я людини і навколишнє середовище.

4. Виклад основного матеріалу

Камери згорання поршневих двигунів по суті представляють собою конструкції, виконанні далеко не раціонально з точки зору забезпечення високої повноти згорання і постійності складу утворюючих продуктів та інше.

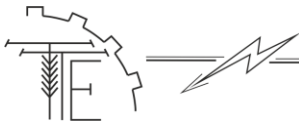
У відпрацьованих газах автотранспорту виявлено близько 280 різних токсичних речовин, серед яких особливу небезпеку становлять окис вуглецю, окиси азоту, альдегіди, бензапірени, вуглеводні, сажа тощо. На основі даних щодо кількісного складу відпрацьованих газів можна отримати ряд цінних діагностичних відомостей про процес роботи двигуна, в тому числі:

- визначити кінцеві результати процесу згорання, а також встановити ступінь повноти згорання, обумовлену фізичними і хімічними даними;
- оцінити якість процесів утворення робочої суміші і газообміну;
- встановити вплив різних факторів на протікання процесів згорання з метою ефективної дії на його окремі аргументи.

Знаючи кількісний склад продуктів згорання, можна визначити:

- коефіцієнт надлишку повітря;
- кількісну і якісну різницю суміші в окремих циліндрах багатоциліндрових двигунів;
- характер протікання процесів згорання;
- втрати енергії у випадку не повного або якісного згорання;
- ступінь токсичності відпрацьованих газів.

При оцінці токсичності або дослідженні утворення токсичних речовин в циліндрі двигуна відбір проб газу проводиться або із випускної системи або із циліндра двигуна. Незалежно від місця відбору до системи відбору проб газу ставляться наступні вимоги: забезпечення відбору



представницької проби, тобто, проб, які відповідають складу газу на даному режимі роботи двигуна або складу газу в камері згорання (або у визначеній її частині); зберігання складу проби газу незмінним під час відбору і при зберіганні її до аналізу; виключення підсмоктування повітря при відборі проби; забезпечення нормальної роботи приладів для безперервного аналізу газу, підключених до випускної системи двигуна [9].

Міри, які приймаються для задоволення перерахованих вимог, розглянемо роздільно для відбору проб газу із випускної системи та із циліндра двигуна. Для даної мети можна застосовувати газовідбірні клапани з різними приводами. Відбір проб газу може здійснюватися стробоскопічним або одноразовим (проба великого об'єму за один цикл) способами.

В першому випадку отримаємо пробу газу, яка характеризує даний режим роботи двигуна. Через велику циклову нерівномірність, аналіз такої проби газу дає в деякій мірі спотворену уяву про утворення токсичних речовин в одиничних циклах двигуна з іскровим запалюванням. Не видається також можливим зв'язати, з достатньою точністю і описати спеціальним математичним апаратом (осцилограму і діаграму) тиску з концентраціями токсичних речовин в циліндрі. Даний спосіб доцільно застосовувати для дослідження процесу горіння в дизелях, які мають незначну циклову нерівномірність. При стробоскопічному відборі проби газу об'єм проби повинен бути вибраний такий, щоб звести до мінімуму вплив крайнього шару на її склад.

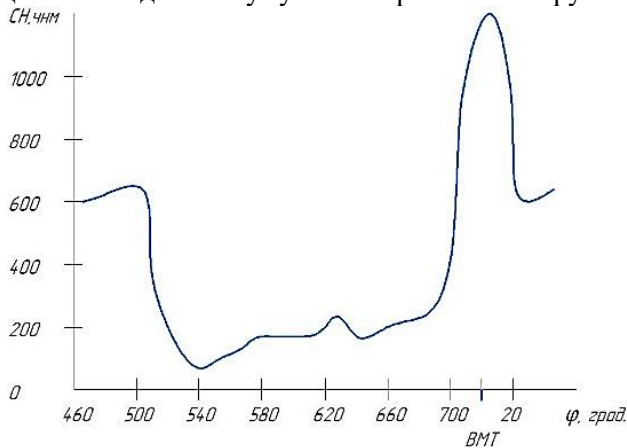


Рис. 1. Залежність концентрації СН у випускному патрубку двигуна з іскровим запалюванням від кута повороту колінчастого валу.

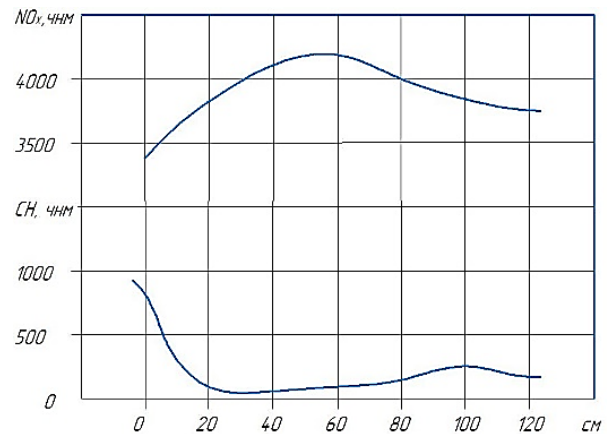


Рис. 2. Залежність концентрації СН і окисів азоту у відпрацьованих газах двигуна з іскровим запалюванням від місця відбору проби.

При роботі двигуна (особливо карбюраторного) спостерігається нерівномірне розподілення палива і різниця в якості сумішоутворення по окремих циліндрах і циклам (в одному і тому циліндрі). Крім того, доведено, що концентрація токсичних речовин (наприклад, вуглеводню) в газах, які виходять із циліндра, різна по часу навіть в період одного циклу (Рис. 1).

На рис. 2 зображена залежність концентрації окисів азоту і неспалених вуглеводнів від розташування місця відбору проби газу із випускної труби (спеціально подовженої) одного циліндра. Максимальна концентрація NO_x була отримана в пробах газу, які були відібрані на відстані 60 см від головки циліндра [8].

Отримання середньої проби газу, яка відповідає даному режиму роботи двигуна, можлива відбором проб після спеціального змішувача, що вбудований у випускну систему двигуна.

Принципова схема змішувача зображена на рис. 3. В одноциліндровому двигуні фірми Leyland 400 було встановлено комплекс системи аналізу вихлопних газів.

Оцінка токсичності двигуна, встановленого на автомобілі здійснюється при відборі проб газу за допомогою пробовідбірної трубки, яка вводиться у випускну трубу. Підсмоктування повітря в систему відбору при недостатньо великому відділенні місця відбору від зрізу випускної труби призводить до спотворення складу проби.

В системі відбору (при проходженні газу від місця відбору до приладу або ємкості для зберігання проби) можливі втрати окремих компонентів внаслідок протікання хімічних і фізичних процесів. При перебігу відпрацьованих газів в системі відбору продовжуються хімічні реакції як в середовищі газу, так і на поверхні трубок.

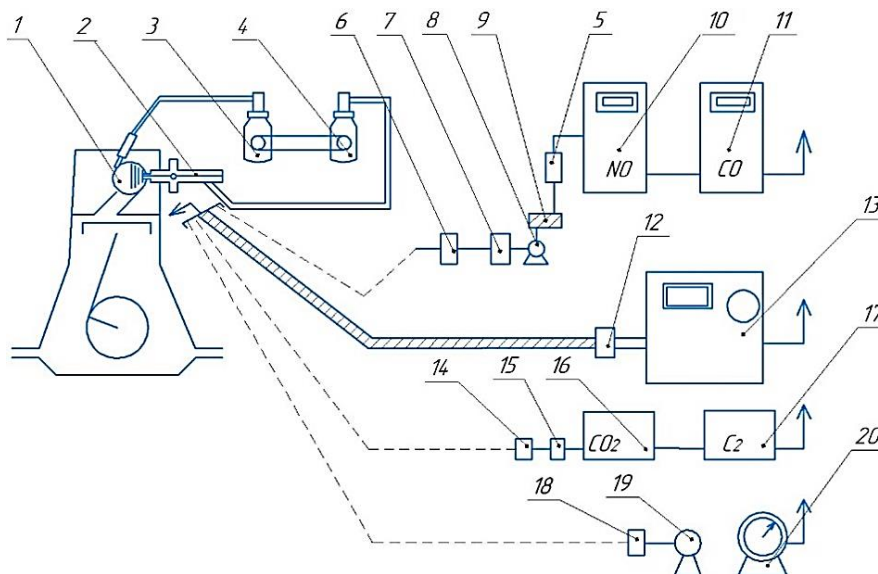


Рис. 3. Принципова схема аналізу випускних газів на двигуні фірми Leyland 400.

1 – камера згорання; 2 – клапан відбору проб газу; 3 – паливний насос; 4 – допоміжний насос; 5 – витратомір; 6 – сушарка водяного пару; 7 – фільтр; 8 – насос; 9 – сушарка; 10 – інфрачервоний газовий аналізатор; 11 – інфрачервоний газовий аналізатор; 12 – фільтр; 13 – газохроматографічний аналізатор з плазово-іонізаційним детектором; 14 – сушарка водяного пару; 15 – фільтр; 16 – інфрачервоний газовий аналізатор; 17 – сажоаналізатор; 18 – фільтр затримки сажі; 19 – насос; 20 – витратомір.

Для зменшення швидкостей або припинення даних реакцій необхідно різко знизити температуру відпрацьованих газів при надходженні їх в систему відбору проб. Однак, зниження температури газу в системі нижче точки роси (нижче 50-60 °C) призводить до конденсації парів води і втрати NO₂ і низькомолекулярних карбонільних з'єднань, які добре розчинні у воді. Крім того, на поверхні трубок системи відбору газу, а також ємкості для зберігання проби може відбуватися адсорбція окремих компонентів. R. M. Campal і I. C. Neergman виявили, що пропускання штучної суміші двоокису азоту з азотом через суху систему відбору газу довжиною 213 см, виконану із нержавіючої сталі, призвело до втрати 12% двоокису азоту. Система відбору попередньо продувалася відпрацьованими газами. У випадку забруднення системи втрати NO₂ можуть бути значно більші [4].

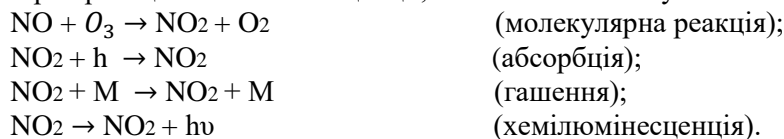
Зберігання проб газу, які містять вуглеводні, в ємкостях із різних синтетичних плівок показало, що для цієї мети доцільно використовувати тедлар (полівінілфлюорид) і тефлон (фтор вуглець). Дуже різко зменшується вміст вуглеводнів при контакті з поліетиленом.

Відповідним підбором матеріалу можна зменшити втрати внаслідок реакції і адсорбції на поверхнях посудин системи відбору. Елементи системи відбору виготовляють, в основному, із нержавіючої сталі, тефлону, скла. Для зменшення втрат окремих компонентів необхідно уникнути застосування в системі відбору гуми і поліетилену. Крім того, необхідно підтримувати систему відбору в чистоті. Необхідно також враховувати, що конденсація води в приладах призводить до помилок в вимірюваннях і пошкодженню приладів, особливо оптичної частини приладів спектрального аналізу.

Запобігання конденсації води в приладах можливе двома способами конструювання системи відбору: ввімкнення в систему конденсаторів – пасток для видалення води перед приладами і введення в систему обігріву, який дозволить підтримувати температуру проби газу вище точки роси (вище 60 °C), але трохи нижчою ніж температура термостатичного детектора в приладах (для запобігання охолодження газу в пробі і конденсації води).

В тих випадках, коли для аналізу проб газу застосовується апаратура для періодичного аналізу (хроматографи, кондуктометричні установки, калориметри і т. п.), для відбору проб газу на окис азоту використовують вакуумуванні колби (сухі або з реактивом), а для відбору газу на інші компоненти – аспіратори, які мають в якості запираючої речовини насичений розчин хлористого натрію. Аналіз однієї і тієї ж проби газу, яка знаходиться над вказаним розчином, на кондуктометричній установці на протязі декількох днів показав, що концентрація CO і CH не змінюється навіть при тривалому зберіганні. При відборі проб газу на окиси азоту для разового аналізу на спектральній апаратурі рекомендується робити виморожування вологи [8].

Аналіз малих концентрацій речовин, особливо використовує молекулярну реакцію. Існує молекулярна реакція хемілюмінесценції, кінетика якої наступна:



Окис азоту, який міститься в пробі газу, вступає в реакцію з веденим озonom, в результаті чого утворюється двоокис азоту. При цьому спостерігається випромінювання з інтенсивністю, яка пропорційна концентрації окисів азоту. Випромінювання вимірюється за допомогою фотозбільшувача, в якому інтенсивність випромінювання перетворюється у вимірну напругу. Аналізатори даного типу зображені на рис. 4.

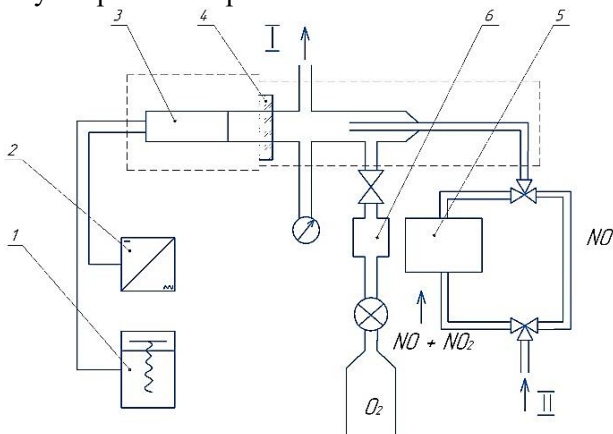


Рис. 4. Схема аналізатора фірми «Скотт»:
1 – реєстраційний пристрій; 2 – підсилювач;
3 – фотозбільшувач; 4 – оптичний фільтр;
5 – реактор; 6 – генератор озону (O_3); I – до
вакуумного насоса; II – відпрацьовані гази.

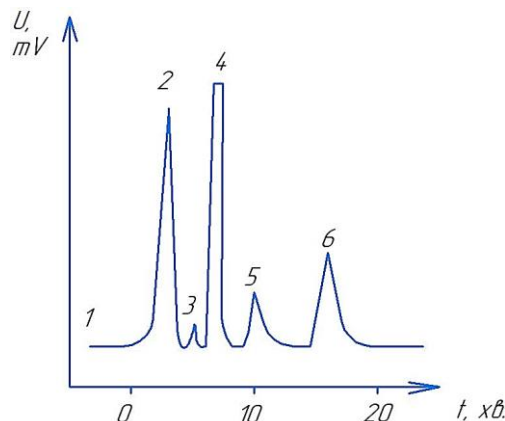


Рис. 5. Приклад хроматограми:
1 – початок; 2 – водень; 3 – кисень; 4 – азот;
5 – метан; 6 – окис вуглецю.

В основі теорії хроматографічного процесу лежить елементарна адсорбція молекул аналізованої речовини, яка знаходиться в рухомій (газовій) фазі, твердим або рідким сорбентом. Однією із найбільш розповсюджених теорій адсорбції є теорія Ленгмюра, яка стверджує, що на поверхні адсорбенту є активні центри, на яких і відбувається адсорбція молекул газу під дією поверхневих сил. Чим активніший адсорбент, тим швидше його поверхня покривається мономолекулярним шаром адсорбенту і встановлюється динамічна рівновага між його молекулами на поверхні і в газовій фазі.

Хроматографічні методи основані на принципі співставних вимірювань і тільки за допомогою зіставлення аналізованого газу з чистим еталонним газом в однакових умовах можна провести ідентифікацію і визначити кількісний вміст шуканого компонента в суміші. В процесі аналізу на хроматографі проба досліджуваної суміші проходить разом з газом-носієм через заповнювач колонки і розділяється на окремі компоненти. Окремі чисті речовини, проходячи через детектор, викликають відповідний електричний сигнал, який підсилюється і записується на стрічці реєстраційного пристрою у вигляді так званої хроматограми (Рис. 5) [8].

Якщо компоненти аналізованої суміші невідомі, то слід провести ідентифікацію компонентів розділеної суміші на хроматографі. Найбільш простий метод ідентифікації полягає в складанні відповідної штучної суміші і співставленні хроматограм аналізованої проби і штучно складеної суміші. Для кожного випадку ідентифікації необхідні чисті еталонні гази відомого складу. В результаті ідентифікації визначається якісний склад суміші. На основі результатів якісної оцінки проби розраховується кількісний вміст компонентів. Для цього приводяться виміри піків (сплесків) на хроматограмі і вираховується їх площа.

$$S_i = \frac{(hb)i}{2}. \quad (6)$$

Площа піків довільного компонента суміші газів можна визначити за допомогою планіметрування. Однак найбільш точні результати отримують при застосуванні цифрових інтегралів. Кількісне визначення піків (частіше за все симетричних) базується на використанні залежності висоти

піка на хроматограмі від кількості компонента в пробі, а не симетричних піків – на залежності кількості компонента в пробі від площі піків.

Визначення концентрації різних токсичних речовин у відпрацьованих газах двигуна виконується способами, які ґрунтуються на певних фізичних або хімічних властивостях даних компонентів. Як видно на рис. 6, дані фізичні і хімічні методи поділяються на декілька методів. В нашій статті ми коротко зупинимося на головних методах аналізу.

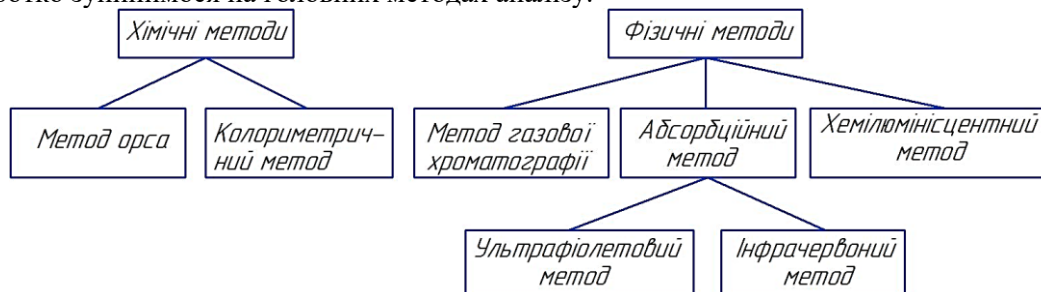


Рис. 6. Методи визначення вмісту токсичних компонентів у відпрацьованих газах.

Метод Орса - один із самих старих і досить простих способів для визначення кількості газів у повітрі. Він застосовується головним чином для аналізу одного або двох компонентів газової суміші відомого складу. Певний обсяг газу пропускають через кілька реагентів, і вимірюють зменшення обсягу, спричинене поглинанням компонента. Для перенесення газу з однієї піпетки до іншої в приладі Орса використовуються рідинні затвори, наприклад, ртуть, покриту плівкою води для підтримки постійної вологості газу.

Порядок проведення газового аналізу абсорбційними методами, наприклад, Гемпелем, Бунтом або за допомогою апарату Орса, досить добре відомий. Як затворну рідину рекомендується використовувати 20%-ний розчин Na_2SO_4 , підкислений сірчаною кислотою. При проведенні аналізу точно за Гемпелем як затворну рідину необхідно застосовувати ртуть. Щоб забезпечити кращу ізоляцію проби від зовнішнього повітря, доцільно користуватися абсорбційними піпетками із чотирма сферичними потовщеннями.

Еталонним методом аналізу газових проб, що містять NO та NO_2 є рідинний колориметричний метод з дисульфокарбоною кислотою. Пробу відбирають в евакуйований посуд місткістю 2 л з боросилікатного скла, що містить 25 мл поглинаючого розчину (0,03% H_2O_2 в 0,1% розчині H_2SO_4). Після швидкого наповнення судини досліджуваным газом залишають його на 16 год. Потім аналізовану пробу поміщають в інший боросилікатний посуд, додають розчин NaOH до тих пір, поки реакція не стане лужною, і після упарювання додають дисульфокарбонову кислоту; осад, що випав, розчиняють у воді, нейтралізують за допомогою NH_4OH і одержаний забарвлений розчин досліджують фотоколориметричним методом при довжині хвилі 405 нм. При роздільному визначенні NO і NO_2 слід попередньо поглинути O_2 розчином KOH . При визначенні, як поглинаючий розчин може бути використаний розчин, що містить сульфанілову кислоту, дихлоргідрат етилендіаміна і оцтову кислоту. Азоз'єднання, що утворюється, має максимум поглинання при $\lambda = 550$ нм.

Основним недоліком розглянутого колориметричного методу визначення оксидів азоту є необхідність стандартизації реагентів. Метод не може бути використаний як експресний через тривалість його проведення. Для аналізу повітря в умовах, коли можлива швидка зміна концентрації оксидів азоту, наприклад, на автомобільних дорогах, необхідно застосовувати інші інструментальні методи, наприклад, метод хемілюмінесценції. Колориметричний метод визначення NO та NO_2 може бути використаний для контролю викидів із стандартних джерел забруднень, а також для аналізу стандартних газових сумішей для калібрування хемілюмінесцентних газоаналізаторів [7].

Колориметричні методи тривалий час були одними з основних при аналізі органічних домішок у повітрі робочої зони та атмосфери. Висока селективність хімічних реакцій дозволяє і сьогодні використовувати багато з них як для ідентифікації деяких функціональних органічних сполук, так і для розробки специфічних методів визначення в повітрі токсичних органічних сполук різних класів.

Хроматографія – один із найбільш універсальних методів аналізу речовин складного складу., які знаходяться в газовому або рідкому стані. Даний метод базується на вибірковій адсорбції якого-небудь компонента, який входить в склад речовини. Розрізняють два види адсорбції: адсорбція, під якою розуміють вибіркове поглинання компонента із газової фази рідиною або твердим адсорбентом,

і адсорбція речовини на поверхні розділення газ – рідина, газ – тверде тіло та рідина – тверде тіло. Сорбуючу речовину в даному випадку називають адсорбентом.

В основі хроматографічного процесу лежить елементарний акт адсорбції молекул аналізованої речовини, яка знаходиться в рухомій газовій фазі, твердим або рідким сорбентом. Однією із найбільш поширених теорій адсорбції є теорія Ленгмюра, яка твердить, що на поверхні адсорбенту існують активні центри, на яких і відбувається адсорбція молекули газу під дією поверхневих сил. Чим активніший адсорбент, тим швидше його поверхня покривається молекулярним шаром адсорбенту і встановлюється динамічна рівновага між його молекулами на поверхні і в газовій фазі [3].

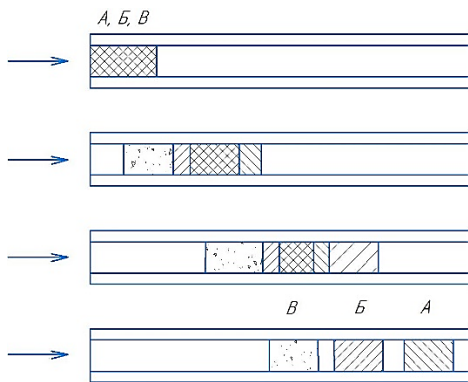


Рис. 7. Фази розділення газової суміші в хроматографі

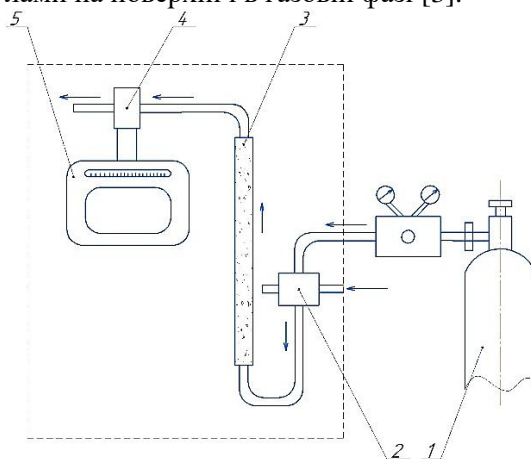


Рис. 8. Принципова схема газового хроматографа: 1 – джерело газо-носія, 2 – компресор, 3 – термостат, 4 – фотометр; 5 – реєстраційний пристрій.

В рівноважному стані адсорбція залежить від температури T , тиску P , концентрації адсорбенту C і його природи, структури і площі адсорбенту. Залежність між кількістю речовини адсорбованої із газової фази і її концентрації C в даній фазі при постійній температурі зображується ізотермою. На рис. 7 зображено фази розділення газової суміші в хроматографі, а на рис. 8 схема газового хроматографа.

Аналізатор складається із двох основних пристроїв: системи окислення для підготовки проби (для окислення NO в NO_2) та ультрафіолетового фотометра для визначення концентрації (Рис. 8).

Він всмоктує відпрацьовані гази і забезпечує конденсацію вологи і видалення частинок в пристрої 1. Далі до проби додається кисень. Суміш спалюється в компресорі 2 і подається під тиском в термостат 3, де знаходиться реактор (його температура $82^\circ C$), в якому NO окислюється до NO_2 . Підготовлена таким чином проба газу надходить в фотометр 4, електричний сигнал від якого передається на реєстраційний пристрій 5.

Камера порівняння ультрафіолетового спектрофотометра заповнена повітрям або азотом, які не поглинають випромінювання на довжині хвилі $3900 - 4000 \text{ \AA}$. Такий аналізатор дозволяє визначати концентрацію NO , NO_2 та NO_x . Вміст NO_2 може бути визначено в пробі, якщо її вводять в спектрофотометр крім пристосування для окислення NO в NO_2 . Знаючи вміст NO_x та NO_2 , по їх різниці можна підрахувати вміст NO .

Існуючі спектрофотометри для визначення NO_x , являють собою камеру, яку на початку продувають киснем, а потім в неї за допомогою шприца вводять пробу газу для аналізу. Осушену пробу газу відбирають в шприц, туди додається кисень для окислення NO в NO_2 . Час окислення триває 15 хвилин. Після чого пробу вводять в спектрофотометр. Схема відбору і осушення проби газу при визначенні окисів для подібного методу аналізу описана в технічній літературі. Вміст у відпрацьованих газах CO , CO_2 , вуглеводнів, водяного пару надає деякого впливу на точність визначення NO . Для визначення малих концентрацій NO у відпрацьованих газах фірмою «Horbiba» розроблений хемілюмінісцентний аналізатор [8].

Аналізатор HORIBA призначений для визначення вмісту оксидів азоту у повітрі. У приладі використовується напівпровідниковий датчик, що забезпечує компактність та великий термін служби приладу.

Всі необхідні модулі приладу вбудовані в корпус, придатний для встановлення в стійку 19" (включаючи генератор еталонного газу, модуль сушіння – джерело озону, модуль розкладання озону та насос для забору зразків). Джерело додаткового газу не потрібне.



Вимірювання засновані на хемілюмінесценції молекул NO, збуджених при взаємодії з озоном, який у свою чергу утворюється з повітря. Інший вимірюваний потік газу не проходить через перетворювач і не піддається впливу озону. У ньому оксиди азоту відновлюються до NO₂. Таким чином, вміст NO₂ у газовій суміші визначається по різниці його концентрацій у двох потоках.

Спільне використання блоку перетворення NH₃ (CU-2) із аналізатором NO_x APNA забезпечує можливість вимірювання концентрації NH₃.

Блок перетворення NH₃ містить каталітичні камери двох типів: перетворюючу NH₃ в NO_x і яка забезпечує надходження NO_x з навколишнього повітря. Різниця концентрацій NO_x вимірюється аналізатором. Отримані дані використовуються при розрахунку концентрації NH₃.

Визначення вмісту NO_x у відпрацьованих газах проводиться із застосуванням як електроколометричних методів так і методів спектрального аналізу. В якості реактиву в колометричних методах використовують: реактив Зальцмана (модифікований реактив Грісса-Ілосвая), фенолдісульфокислоту, йодистий калій та інші.

Вміст NO в NO₂ в газах визначають за рахунок пропуску проби відповідно через інфрачервоний або ультрафіолетовий аналізатор. Такі прилади розроблені в Японії (фірма «Horiba»), в США (фірма «Beekman») та інші. Час спрацювання електричної системи приладів рівний 1 с. (90% максимального значення шкали). Похибка визначення не перевищує $\pm 1\%$ максимального значення шкали. Нижня межа вимірювання – декілька частин на мільйон). Схема ультрафіолетового аналізатора фірми «Beekman» для визначення концентрації NO_x зображена на рис. 9.

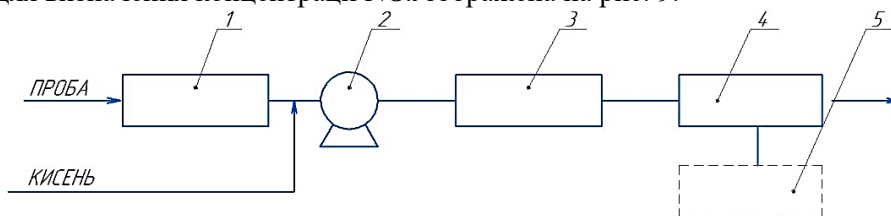


Рис. 9. Схема ультрафіолетового аналізатора для визначення концентрації NO_x:
1 – конденсатор вологи; 2 – компресор; 3 – термостат; 4 – фотометр; 5 – реєстраційний пристрій.

Інфрачервоний газоаналізатор призначений для визначення концентрації різних газів у повітрі. У процесі проходження через газоподібну речовину світлові промені частково поглинаються. Характеристики світла дозволяють обчислити вміст газу. Ідентифікація заснована на властивості молекул у газоповітряних сумішах поглинати випромінювання різної частоти.

Заснований на можливості поглинання молекулами визначеного газу енергії світлового потоку в інфрачервоному діапазоні спектра електромагнітних коливань. У сучасній промисловості газоаналітичних датчиків інфрачервоний метод застосовується переважно для детекції алканів, алкенів, спиртів, діоксиду вуглецю, оксиду діазоту. Діапазони вимірювання від кількох сотих часток обсягу до 100%.

Стандартний інфрачервоний газоаналізатор складається з кількох трубок. Одна з них наповнена еталонною речовиною, а інша містить аналізований газ, який поглинає світло. За допомогою дзеркального елемента, зафіксованого зверху, інфрачервоне випромінювання розпадається на пару паралельних променів. Перший світловий потік відіграє роль зразка, а другий - необхідний, щоб проводити вимірювання. Промені проходять через осередки та потрапляють на напівпровідниковий детектор. Різниця між отриманими даними перетворюється на електричний сигнал, що відповідає вмісту в повітрі аналізованої речовини [6].

Існують різні модифікації приладів. Дисперсійні пристрої відіграють роль спектрофотометрів і часто застосовують у лабораторних випробуваннях. Недисперсійні моделі агрегатів призначені для постійного аналізу концентрації небезпечних речовин у різних локаціях на промислових та інших підприємствах в режимі реального часу.

Переваги обладнання: відсутність прямої взаємодії молекул речовини і газу; неруйнівний тип дослідження; універсальність застосування; тривалість виконання моніторингу та вимірювань.

Інфрачервоні газоаналізатори характеризуються високою точністю вимірювань, ефективні і прості в експлуатації, мають тривалий термін служби, стійкі до несприятливих факторів зовнішнього середовища. Завдяки наявності такого обладнання, значно підвищується безпека технологічних та виробничих процесів.



6. Висновки

Аналізуючи склад відпрацьованих газів, можна прийти до висновку, що присутність порівняно невеликої за обсягом, але небезпечної по впливу кількості шкідливих речовин, значно впливає на стан здоров'я людини і навколишнє середовище.

Аналіз існуючих і передбачуваних вимог щодо зниження викидів токсичних компонентів з відпрацьованих газів дизелів свідчить про постійне їх посилення. Вже сьогодні обговорюються норми Tier 4 без конкретних числових обмежень і числа контрольованих складових. Існує думка, що норматив Tier 4 буде істотно розширено кількістю контролюючих параметрів і доведений до значень, прийнятих в стандартах на токсичність для автомобільних і тракторних двигунів.

Основними шляхами зниження токсичності відпрацьованих газів двигунів є: попередження утворення токсичних компонентів (зміна параметрів роботи двигуна за рахунок регулювання системи живлення; зміна конструкцій камер спалювання палива; подача палива безпосередньо в камеру згоряння тощо); нейтралізація утворених токсичних домішок (рециркуляція відпрацьованих газів; вогнева нейтралізація відпрацьованих газів; каталітична нейтралізація; використання присадок).

Список використаних джерел

1. Данилевич Я. Б., Денисов В. Я. Системні рішення проблем екологічної безпеки автотранспортного комплексу, як метод покращення екологічної ситуації у мегаполісах. К.: ЦУЛ, 2005. 200 с.
2. Архіпов Г. І., Ткачук І. С., Глушков Є. І. Аналіз впливу відпрацьованих автомобільних газів на стан атмосферного повітря в густонаселених районах. *Вісник НАУ*. 2009. № 1. С. 78–83.
3. Бойчук Ю. Д., Солошенко Е. М. Екологія і охорона навколишнього середовища. К.: Видавничий дім «Княгиня Ольга», 2005. 302 с.
4. Гутаревич Ю. Ф., Зеркалов Д. В., Говорун А. Г., Корпач А. О., Мержиєвська Л. П. Екологія та автомобільний транспорт. К.: Арістей, 2006. 292 с.
5. Марченко А. П., Шеховцов А. Ф. Двигуни внутрішнього згоряння: Серія підручників у 6 томах. Т.5. Екологізація. Харків: Прапор, 2004. 360 с.
6. Козак Ф. В., Мельник В. М. Про методи зниження токсичності відхідних газів автомобільних двигунів внутрішнього згоряння. *Журнал «Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ»*. 2012. № 3 (44). С. 121–127.
7. Северин Л. І., Петрук В. Г., Безвозюк І. І., Васильківський І. В. Природоохоронні технології. Частина 1. Захист атмосфери навчальний посібник. Вінниця: ВНТУ, 2012. 388 с.
8. Гринь Г. І., Мохонько В. І., Суворін О. В. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища. Сєвєродонецьк: в-во СНУ ім. В. Даля, 2019. 420 с.
9. Гутаревич Ю. Ф. Екологія та автомобільний транспорт: Навчальний посібник 2-ге вид., перероблене та доповнене. К.: Арістей, 2008. 296 с.

References

- [1] Danylevych, Y.B., Denysov, V.Y. (2005). *Systemni rishennya problem ekolohichnoyi bezpeky avtotransportnoho kompleksu, yak metod pokrashchennya ekolohichnoyi sytuatsiyi u mehapolisakh*. K.: TSUL. [in Ukrainian].
- [2] Arkhipov, H.I., Tkachuk, I.S., Hlushkov, Y.I. (2009). Analiz vplyvu vidprats'ovanykh avtomobil'nykh haziv na stan atmosferneho povitrya v hustonaselenykh rayonakh. *Visnyk NAU*, 1, 78–83. [in Ukrainian].
- [3] Boychuk, Y.D., Soloshenko, E.M. (2005). *Ekolohiya i okhorona navkolyshn'oho seredovyshcha*. K.: Vydavnychyy dim «Knyahynya Ol'ha». [in Ukrainian].
- [4] Hutarevych, Y.F., Zerkalov, D.V., Hovorun, A.H. (2006). *Ekolohiya ta avtomobil'nyy transport*. K.: Aristey. [in Ukrainian].
- [5] Marchenko, A.P., Shekhovtsov, A.F. (2004). *Dvyhuny vnutrishn'oho z'horyannya: Seriya pidruchnykiv u 6 tomakh*. T.5. Ekolohizatsiya. Kharkiv: Prapor. [in Ukrainian].
- [6] Kozak, F.V., Mel'nyk, V.M. (2012). Pro metody znyzhennya toksychnosti vidkhidnykh haziv avtomobil'nykh dvyhuniv vnutrishn'oho z'horyannya. *Zhurnal «Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovyshch»*, 3(44). 121–127. [in Ukrainian].
- [7] Severyn, L.I., Petruk V.H., Bezvozyuk, I.I., Vasy'l'kivs'ky, I.V. (2012). *Pryrodookhoronni tekhnolohiyi*. Chastyna 1. Zakhyst atmosfery navchal'nyy posibnyk. Vinnytsya: VNTU. [in Ukrainian].
- [8] Hryn', H.I., Mokhon'ko, V.I., Suvorin, O.V. (2019). *Metody vymiryuvannya parametriv navkolyshn'oho*



seredovyscha. Syevyerodonets'k: v–vo SNU im. V. Dalya. [in Ukrainian].

- [9] Hutarevych, YU.F. (2008). *Ekolohiya ta avtomobil'nyy transport: Navchal'nyy posibnyk 2-he vyd., pereroblene ta dopovnene*. K.: Aristey. [in Ukrainian].

ANALYSIS OF THE STATE AND SETTING OF THE TASK REGARDING OUTPUT ASSESSMENT NITROGEN DIOXIDE (NO₂) WITH EXHAUST GASES TRACTOR ENGINES

By the end of the 20th century, humanity faced the problem of the need to protect itself. The action of a number of complex interrelated factors has led to a violation of the biological balance in our world, in the system man - nature. The rapid development of scientific and industrial civilization, the demographic explosion, the insufficient requirements for environmental protection that were imposed on the developing industry in the past, the gradual reduction of free, uncultivated and forest territories, as well as the unplanned development of urban areas contributed to the disappearance of some forms of flora and fauna. Faced with the threat of gradual extinction, man finally understood that in order to protect the biological balance in nature, it is necessary to start a general war for the purity of air, water and land. In the international arena, this problem is recognized as one of the important ones.

The appearance of smog was first recorded in Los Angeles in the late 1940s. Its cause was excessive air pollution by industrial and transport emissions. In 1952, the phenomenon of smog was observed in London. It caused catastrophic consequences - about 4,000 people became its victims, who died due to an increase in the number of respiratory diseases under the influence of smog.

The exhaust gases produced by the combustion of the air-fuel mixture in the internal combustion engine contain pollutants such as carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), hydrocarbons (HC) and particulate matter (PM), which are very harmful to humans and the environment.

Nitrogen oxides, which are formed at high temperature and excess oxygen, are especially toxic. Both of these conditions are present in the process of fuel combustion in any engine, but especially a lot of them are formed in a diesel engine, since the air entering its cylinders is not throttled and there is always an excess of it. In addition, a high temperature occurs in the combustion chambers, and the higher it is, the more nitrogen oxides are formed. For these reasons, a diesel engine emits much more nitrogen oxides in the exhaust gases compared to a gasoline engine.

Key words: nitrogen oxide, sample, gases; toxicity, selection.

F. 6. Fig. 9. Table 1. Ref. 9.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

Анісімов Віктор Федорови – доктор технічних наук, професор кафедри «Агроінженерії та технічного сервісу» Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, 21008, Україна, e-mail: anisimov@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0002-3349-1630>).

Сленич Анатолій Павлович – асистент кафедри «Агроінженерії та технічного сервісу» Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, 21008, Україна, email: a.elenech@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-7424-1822>).

Рябошапка Вадим Борисович – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри агроінженерії та технічного сервісу Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, 21008, Україна, email: vadym@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0003-1812-1030>).

Viktor Anisimov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of “Agroengineering and Technical Service” of the Vinnitsa National Agrarian University (3 Solnechnaya St, Vinnitsa, 21008, Ukraine, e-mail: anisimov@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0002-3349-1630>).

Anatoliy Yelenych – assistant of the Department of “Agroengineering and Technical Service” of the Vinnitsa National Agrarian University (3 Solnechnaya St, Vinnitsa, 21008, Ukraine, e-mail: a.elenech@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-7424-1822>).

Vadim Ryaboshapka – Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of Agricultural Engineering and Technical service of Internal Combustion Engines and Alternative Fuel Resources, Vinnitsa National Agrarian University (3, Sunny St., Vinnitsa, 21008, Ukraine, email: vadym@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0003-1812-1030>).