АГЗК + АТ
«АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо»
МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9 (69) 2012 г. Издается с января 2002 г. Периодичность – ежемесячно

Журнал включён в Перечень изданий ВАК Минобрнауки РФ

СОДЕРЖАНИЕ

Мамедова Т.А.
Интенсификация методов получения биодизельных топлив нового поколения 3

Ерохов В.И.
Проектирование и расчет газовых электромагнитных форсунок двигателей с принудительным воспламенением 13

Бузановский В.А.
Наносенсоры взрывопожарной безопасности автогазозаправочного оборудования 24

Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Третьяков К.В., Илолов А.М., Французова Н.А.
Роль пероксида водорода в реакциях органического и нефтехимического синтеза 31

Давыдова С.Л.
Влияние углеводородных топлив на окружающую среду 36

Комплексная государственная поддержка поможет значительно ускорить развитие газомоторного рынка в России 50

Жидкий воздух может стать топливом будущего, утверждают британские ученые 51

Автомобиль будущего 51

Учредитель –
ООО "Издательство Машиностроение"

Главный редактор
В.Ф. Третьяков – академик РАИН, д-р хим. наук, профессор

Зам. главного редактора
Н.В. Нефёдова

Председатель редакционного совета
В.Ф. Корнюшко – д-р техн. наук, Заслуженный деятель науки и техники РФ

Состав редакционного совета:
д.т.н. **С.П. Горбачев**
(ООО "ВНИИГАЗ", г. Москва)
член-корр. АН РТ **Г.С. Дьяконов**
(Респ. Татарстан, г. Казань)
д.т.н. **Н.А. Иващенко**
(МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
д.т.н. **Н.Г. Кириллов**
(ООО "ИИЦ Стирлинг-Технологии", г. Санкт-Петербург)
д.т.н. **Г.К. Лавренченко**
("УА-СИГМА", Украина)
член-корр. НАН **Ю.Н. Литвишков**
(Азербайджан, г. Баку)
академик НАН **И.И. Лиштван**
(Беларусь, г. Минск)
академик РАЕН **С.В. Мещеряков**
(МИНГП, г. Москва)
д.э.н. **А.В. Николаенко**
(МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
О.Н. Румянцева
(ООО "Издательство Машиностроение")
д.х.н. **Р.М. Талышинский** (РАН ИНХС, г. Москва)
академик НАН РК, **Е.М. Шайхутдинов**
(Респ. Казахстан, г. Алматы)

Редакторы:
М.И. Бирюков
О.А. Филоретова

Компьютерная верстка
С.А. Жиркина

Адрес и телефон редакции:
107076, г. Москва, Стромынский переулок, д. 4
Тел. 8 (499) 268-41-77
E-mail: info.agzk-at@mashin.ru
mashpubl@mashin.ru
www.mashin.ru

Подписано в печать 27.11.2012 г.
Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная.
Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 7,94.
Отпечатано в ООО "Белый ветер", 115407, г. Москва, Нагатинская наб. д. 54, пом. 4

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам): "Роспечать" – инд. **84180**; "Пресса России"– инд. **39543**; "Почта России" – инд. **10044**

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). **Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–48491**

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции.

© Издательство "Машиностроение", "АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо", 2012

АГЗК + АТ

«AutoGas Filling Complex + Alternative fuel»

AN INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL MAGAZINE

№ 9 (69) 2012 г. **Published from January, 2002** **Periodicity – monthly**

A magazine is plugged in List of editions of VAK Minobrnauki Russian Federation

CONTENTS

Mamedova T.A.

Intensification of the methods for biodiesel fuels the new generation producing 3

Erohov V.I.

Designing and calculation of electromagnetic atomizers of engines with compulsory Ignition 13

Buzanovsky V.A.

Nanosensors for fire-explosion safity of auto gas refueling equipment 24

Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M., Tretyakov K.V., Ilolov A.M., Frantsuzova N.A.

Role of hydrogen peroxide in the organic and petrochemical synthesis reactions 31

Davydova S.L.

Effect of hydrocarbon fuels on the environment 36

Complex state support will help to accelerate considerably development of the gas engine market in Russia 50

Liquid air can become future fuel, the British scientists argue 51

The car of the future 51

Founder –
LLC "Publishers Machinostroenie"

Editor-in-chief:
V.F. Tretyakov – academician of RAES, doctor of chemical sciences, professor

Deputy editor
N.V. Nefedova

Chairman of the editorial board
V.F. Kornyushko – doctor of technical sciences, honored scientist of the Russian Federation

The editorial board:
doct. of techn. sc. **S.P. Gorbachev** (LLC "VNIIGAZ", Moscow)
corresponding member of the AS RT **G.S. D'yaconov** (Tatarstan Resp., Kazan)
doct. of techn. sc. **N.A. Ivashchenko** (Bauman MSTU, Moscow)
doct. of techn. sc. **N.G. Kirillov** (LLC "IPC Stirling-Technology", St. Petersburg)
doct. of techn. sc. **G.K. Lavrenchenko** ("UA-SIGMA", Ukraine)
corresponding member of the ANAS **Y.N. Litvishkov** (Azerbaijan, Baku)
academician of the NAS **I.I. Lishtvan** (Belarus, Minsk)
academician of the RANS **S.V. Meshcheryakov** (MINGP, Moscow)
doct. of econom. sc. **A.V. Nikolaenko** (Bauman MSTU, Moscow)
O.N. Rumyantseva (LLC "Publishers Machinostroenie")
doct. of chem. sc. **R.M. Talyshinsky** (TIPS RAS, Moscow)
Academician of the NAS RK **E.M. Shaikhutdinov** (Kazakhstan Resp., Almaty)

Editors:
M.I. Biryukov
O.A. Filoretova

Computer Design
S.A. Zhirkina

Address and phone edition:
107076, Moscow, Stromynsky per., building 4
Tel: 8 (499) 268-41-77
E-mail: info.agzk-at@mashin.ru
mashpubl@mashin.ru
www.mashin.ru

The magazine is distributed by subscription, which can be obtained at any post office (directory indexes): "Rospechat" – ind. **84180**, "The Russian Press" – ind, **39543**, "Mail of Russia" – ind. **10044**

The magazine is registered with the Federal agency for Supervision of Communications, Information Technology and Communications (Roskomnadzor), **Registration certificate PI N FS77–48491**

Reprint is possible only with the reference to the journal "Autogas filling complex + alternative fuel"

© "Mashinostroenie Publishers", "Autogas filling complex + alternative fuel", 2012

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Т.А. Мамедова, Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

В статье проанализированы современные методы получения биодизельных топлив первого и второго поколений. Подчеркнуто, что усовершенствования методов получения биодизельных топлив первого поколения идут в направлении поиска новых типов сырья и катализаторов; совмещения обычных методов получения биодизеля с такими физическими методами, как сверхкритическая экстракция, кавитация и микроволновое облучение сырья; разработки замкнутых технологических и энергетических циклов, позволяющих значительно снижать затраты на производство биодизеля.

Для биодизельных топлив второго поколения основные направления их получения связаны с вовлечением растительных видов сырья в традиционные схемы получения моторных топлив на нефтеперерабатывающих заводах, что позволяет использовать имеющиеся инфраструктуры получения и распределения нефтеперерабатывающих заводов и, в то же самое время, приблизить состав получаемых топлив к традиционно используемым нефтяным топливам.

Ключевые слова: биодизельное топливо, методы получения биотоплива, сравнительные показатели.

INTENSIFICATION OF THE METHODS FOR BIODIESEL FUELS THE NEW GENERATION PRODUCING

T.A. Mamedova, senior research fellow of the Institute of Petrochemical Processes of ANAS, Baku, Ph.D Technical Science

The current methods of biodiesel fuels of the first and second generations producing are analyzed in the article. Emphasized that the improvements to these methods are aimed at finding new types of raw materials and catalysts; combining conventional methods of biodiesel with physical methods such as supercritical extraction, cavitation and microwave irradiation of raw materials; development of closed technological and energy cycles allowing significantly reduce the cost of biodiesel producing.

For second-generation biodiesel fuels guidelines for their preparation are associated with the involvement of plant raw materials in the traditional scheme of the motor fuels producing at refineries. It allows to use of existing infrastructure of producing and distribution of refineries and at the same time approximate the composition derived fuels to traditionally used oil fuels.

Keywords: biodiesel, biofuel production methods, the comparative figures.

Интенсивное развитие общества и промышленного производства ведет за собой повышение потребления ресурсов. Из года в год растет спрос на один из главных мировых источников энергии – нефть, а вместе с ним и антропогенные выбросы в атмосферу. Но, нефть – ресурс исчерпаемый, и по прогнозам аналитиков, к 2015 г. при сохранении существующих темпов добычи из недр Земли будет выкачано 60 % всех разведанных запасов "черного золота", после этого можно будет однозначно говорить об окончании эры дешевой нефти.

Поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является поиск альтернативных источников энергии и топлива, самыми главными параметрами которых должны быть возобновляемость и экологичность.

По прогнозам Европейской Комиссии, ведущее место в структуре альтернативных топлив в мире к 2020 г. будут занимать биотоплива (20 %), благодаря доступности сырьевых ресурсов, развитым технологиям получения и, самое главное, экологической безопасности их использования [1–6].

Так, к примеру, выглядит программа США по развитию и внедрению биотоплив "20 % к 2020 г.": 45 млн т этанола из пищевого сырья + 45 млн т этанола из биомассы + 15 млн т биодизеля.

Однако все увеличивающийся парк дизельных автомобилей (как наиболее экономичных на сегодняшний день) акцентирует внимание ученых именно на получении и потреблении биодизельных топлив.

Биодизельное топливо представляет собой моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из растительного или животного сырья путем взаимодействия их со спиртами – метанолом и этанолом. Сырьем для биодизельного топлива первого поколения являются растительные масла (в основном соя, рапс, горчица, кукуруза, подсолнечник, арахис, хлопок, кунжут, масличная пальма), животные масла и даже пищевые отходы (например, растительные масла, отработанные предприятиями пищевой промышленности). А для биодизельного топлива второго поколения – это водоросли, отходы лесной промышленности и специально выращиваемые ген-модифицированные биокультуры.

Получаемое в результате этерификации растительных масел топливо может использоваться для заправки дизельных автомобилей как в чистом виде (в США для обозначения данного вида топлива обычно используется название B100), так и в разбавленном традиционным дизельным топливом (наиболее популярна смесь B20, которая состоит из 20 % биодизельного топлива и 80 % традиционного).

Использование биологических дизельных топлив снижает эмиссию практически всех вредных веществ по сравнению с нефтяными дизельными топливами. Для чистых биотоплив (B100) снижение составляет: несгоревших углеводородов – на 56,3 % мас.; твердых частиц – на 55,4 % мас.; оксидов углерода – на 43,2 % мас.

Для топлива B20, содержащего 20 % биодизельного топлива, снижение несколько меньше: несгоревшие углеводороды – на 11 %; твердые частицы – на 18 %; оксиды углерода – на 12,6 %.

Обладая примерно одинаковым с минеральным дизельным топливом энергетическим потенциалом, биодизель имеет ряд существенных преимуществ: он не токсичен, практически не содержит серы и канцерогенного бензола; разлагается в естественных условиях (в течение двух месяцев); обеспечивает значительное снижение вредных выбросов в атмосферу при сжигании, как в двигателях внутреннего сгорания, так и в технологических агрегатах; увеличивает цетановое число топлива и его смазывающую способность, что существенно увеличивает ресурс двигателя; имеет высокую температуру воспламенения (более 100 °С), что делает его использование относительно безопасным; его источником являются возобновляемые ресурсы.

Биодизельные топлива первого поколения традиционно получают в результате реакции трансэтерификации растительных масел со спиртами в реакторах смесительного типа при температурах 50...100 °С с использованием щелочных катализаторов KOH или NaOH . Масло и избыток спирта реагируют в присутствии гидроксида натрия или калия, предварительно растворенных в спирте.

По завершении реакции реагирующая смесь поступает в сборник-накопитель, где происходит разделение смеси на два слоя – биодизельный и глицериновый. После этого обе фазы направляются на нейтрализацию минеральной кислотой и промывку для удаления остаточного катализатора.

Для успешной реализации процесса к сырью предъявляются самые высокие требования. Так, для достижения максимального выхода и соответствующего качества продуктов в процессе трансэтерификации должны использоваться растительные масла, содержащие менее 0,5 % свободных жирных кислот, и менее 10 ppm фосфатидов и восков. Наличие в исходном растительном масле фосфатидов более 10 ppm приводит к сложности с разделением фаз топливо/глицерин и необходимости применения системы сепараторов, что также вызывает удорожание стоимости конечных продуктов.

Кроме того, используемые в процессе спирты и масла должны быть абсолютно безводными, в противном случае увеличивается мылообразование и ухудшается качество получаемой продукции.

Подготовка сырья должного качества требует дополнительных капиталозатрат (до 25 %) что в конечном итоге сказывается на стоимости готовой продукции.

Еще одним недостатком применяемого метода является необходимость промывки конечных продуктов от следов катализатора, потому что, как было сказано выше, процесс идет с применением гомогенных катализаторов [7–10].

Усовершенствования методов получения биодизельных топлив первого поколения идут в направлении поиска новых типов сырья и катализаторов; совмещения обычных методов получения биодизеля с такими физическими методами, как сверхкритическая экстракция, кавитация и микроволновое облучение сырья; разработки замкнутых технологических и энергетических циклов, позволяющих значительно снижать затраты на производство биодизеля.

Что касается биодизельных топлив второго поколения, то основные направления их получения связаны с вовлечением растительных видов сырья в традиционные схемы получения моторных топлив на нефтеперерабатывающих заводах, что позволяет использовать имеющиеся инфраструктуры получения и распределения нефтеперерабатывающих заводов и, в то же самое время, приблизить состав получаемых топлив к традиционно используемым нефтяным топливам.

С точки зрения продовольственной безопасности, сырьевой базой для получения биодизельных топлив обоих поколений рассматриваются масла, полученные из водорослей.

Над проблемой получения биотоплив из водорослей работают ведущие лаборатории Франции, Германии, Японии, США. По мнению исследователей, морские водоросли являются наиболее эффективными и неприхотливыми микроорганизмами на Земле, способными поглощать солнечную энергию и превращать ее в маслянистую биомассу для получения биотоплива, практически эквивалентного по свойствам сырой нефти. Преимущества морских водорослей очевидны даже по сравнению с самыми эффективными кандидатами на биотоплива из агрокультур – рапса, кукурузы и соевых бобов, поскольку такие водоросли можно выращивать везде, где есть достаточное количество солнечного света – даже в бесплодных пустынях. При этом нет необходимости в пресной воде, пахотных землях и ирригационных каналах.

Приведенные ниже цифры наглядно демонстрируют преимущества получения биотоплив из водорослей. Если с акра (4046,86 м^2) посевной площади кукурузы можно получить 18 галлонов (1 галлон равен 3,35 л) топлива в год, подсолнечника – 102 галлона, рапса – 127 галлонов, то топлива из водорослей можно получить от 1850 галлонов и выше.

Помимо солнечного света для нормальной жизнедеятельности морским водорослям необходим углекислый газ, и здесь весьма пригодятся индустриальные отходы, которые поглощаются водорослями без какой-либо промежуточной переработки. Необходимые питательные вещества водоросли могут усваивать из сточных вод, а богатые протеинами отходы от производства биотоплива из водорослей могут использоваться во многих сферах сельского хозяйства, вплоть до использования в качестве добавок в корма животным. В процессе жизнедеятельности водоросли производят и накапливают капельки твердых липидов по тому же принципу, по которому жир накапливается в организме животных, при этом их содержание колеблется для разных видов водорослей до 40 % от общего веса. Биологи ведущих лабораторий мира работают над проблемой культивирования видов водорослей с высоким содержанием липидов и высокой скоростью прироста массы.

Для преобразования капелек твердых липидов в жидкое состояние может применяться ряд давно отработанных технологических процессов.

Из высших жирных кислот, полученных из водорослей, можно получать продукты, которые на сегодняшний день производятся в нефтехимии из этилена. Например, длинноцепочечные линейные молекулы могут быть превращены в альфа-спирты, альфа-олефины, полиакрилаты и первичные амины [2].

Выращиваться водоросли могут как в естественных условиях обитания, так и в специальных водоемах-садках. На сегодняшний день также разработаны оригинальные методы выращивания водорослей в пластиковых цилиндрах диаметром 70 см и длиной 3 м. Водоросли размножаются делением. Они делятся каждые 12 ч, постепенно вода в цилиндре превращается в зеленую плотную массу. Один раз в день содержимое цилиндра подвергается центрифугированию. Остаток представляет собой практически стопроцентное биотопливо. Насыщенная жирами часть этой массы преобразуется в биодизель, а углеводороды – в этанол.

В настоящее время разрабатываются различные проекты организации ферм по производству биотоплива из биомассы морских водорослей – проект закачки соленой морской воды в садки на обширных территориях солнечных пустынь; проект по прокачке через водоросли производственных и канализационных отходов с использованием сбросового тепла и углекислого газа электростанций. Есть даже такие проекты, как строительство дрейфующих и стационарных платформ по выращиванию водорослей непосредственно в открытом море.

Наряду с водорослями в последнее время внимание исследователей привлекли такие непищевые культуры, как Arundo, Big bluestem, Camelina, Chinese tallow, Duckweed, Jatropha Curcas, Miscanthus giganteus, Switchgrass, Pongamia pinnata. Ведутся исследования по выведению быстрорастущих ген-модифицированных культур.

Поиск новых каталитических систем для получения биодизеля идет в направлении разработки гетерогенных катализаторов, позволяющих исключить стадию нейтрализации и отмывки продукта от следов катализатора. Основной класс этих катализаторов представляют оксиды металлов – олова, цинка, магния, лантана (La_2O_3); MgO; $La_2(CO_3)_2$ La_2MgOx), алюминия и/или их смесей [11–37]. Процесс получения биодизеля на катализаторах этого типа, как правило, проводится при повышенном давлении и температуре [38]. Вариантом промышленной реализации такого процесса является процесс Esterfif–H^{TM}.

В работах [39–54] в качестве катализаторов реакции трансэтерификации триглицеридов раститель-

ных масел с метанолом исследован ряд органических оснований, таких как амины (в том числе амины с низкими температурами кипения, исследованные при субкритической температуре метанола [39]), амиды, гуанидины, амино(имино)фосфораны, а также гуанидины, нанесенные на различные полимеры. Несмотря на достаточно высокий выход биодизельных эфиров, перечисленные выше катализаторы не нашли промышленной реализации из-за дороговизны получения и сложности восстановления их после процесса.

Анализ современной ситуации переработки растительного сырья показывает настоятельную необходимость разработки принципиально новых технологических решений для получения биотоплив, направленных на упрощение технологического процесса и удешевление получаемых конечных продуктов [56].

По мнению ряда научных групп Германии, России, Японии, Австралии, перспектива решения этой задачи возможна путем использования сверхкритического флюидного состояния, с одной стороны, в качестве растворителя–экстрагента [56, 57], а с другой – в качестве среды для химической реакции [58–60]. В частности, в работе [56] эфиры жирных кислот, получаемые в результате традиционной переэтерификации, осуществленной в присутствии гомогенного (или гетерогенного) катализатора, выделяются из реакционной смеси с глицерином и остаточным метанолом, с использованием в качестве экстрагента углекислого газа в субкритическом состоянии ($T_{кр}$ = 304,14 К; $P_{кр}$ = 7,38 МПа). Отмечаются высокий выход и исключительная чистота целевого продукта.

В работе [57] для использования суб- или сверхкритического экстракционного выделения биодизельных эфиров из реакционной смеси наряду с диоксидом углерода рекомендуются также пропан, бутан, диметиловый эфир, этилацетат или их смеси. Как отмечают авторы [57], в этом случае также наблюдается более высокий выход и исключительно высокая чистота целевого продукта.

Сверхкритический газ обладает характеристикой более быстрого массового передвижения по сравнению с традиционными жидкими органическими растворителями. Несмотря на незначительно более низкую плотность по сравнению с жидкостью, динамическая вязкость сжатых газов соответствует, скорее, значениям нормального газообразного состояния.

Именно поэтому сверхкритический газ может принципиально лучше, чем классический растворитель проникать в экстрагируемый материал, поглощать и транспортировать растворяемые составляющие.

Таблица 1

Сравнение традиционного и сверхкритического методов метанолиза в целях получения биодизельного топлива

Показатели	Традиционный метод	Синтез в сверхкритическом метаноле
Продолжительность реакции	1...6 ч	До 240
Условия реакция	0,1 МПа, 30...65 °С	35 МПа, 350 °С
Катализатор	Кислотный или основной	Отсутствует
Превращение свободных жирных кислот	Продукты омыления	Сложные метиловые эфиры
Выход	97,0 %	98,5 %
Подлежит удалению при очистке топлива	Метанол, катализатор и продукты омыления	Метанол
Схема процесса	Более сложная	Простая

В работах [57–60] сверхкритическое флюидное состояние используется в качестве среды для химической реакции. Причем если в [58] метанолиз в среде сверхкритического диоксида углерода предполагает использование катализатора, то в [59, 60] осуществлен безкаталитический метанолиз в среде сверхкритического метанола ($T_{кр}$ = 513,0 К; $P_{кр}$ = 8,04 МПа). Аналогичный подход ранее был реализован и японскими учеными. В случае использования сверхкритического метанола процесс оказывается более простым – не требуется катализатор, необходимо лишь удаление метанола. Выход продукта выше, следовательно, и реакция завершается быстрее. В табл. 1 приведены достоинства этого подхода, в дополнение к которым, еще можно отметить повышенную экологическую безопасность и снижение энергозатрат.

Сопоставление показателей традиционного проведения процесса переэтерификации с процессом сверхкритического метанолиза позволяет сделать вывод о том, что новый подход к получению биодизельного топлива через осуществление переэтерификации в среде сверхкритического метанола позволяет вести процесс со значительно меньшей продолжительностью, большим выходом биодизельных эфиров и, наконец, меньшими проблемами на этапе получения чистого продукта.

Кроме того, существование предложения [61] по организации этой реакции в непрерывном режиме является важным экономическим фактором и делает перспективы данного процесса обнадеживающими.

Интенсификация скорости химических реакций в жидкой среде может быть достигнута также за счет кавитационных явлений в жидкостях, что в последнее время также применяется при производстве биодизеля.

Само явление кавитации – это образование в капельной жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью (так называемых кавитационных пузырьков, или каверн). Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического значения. Это может происходить при увеличении ее скорости (гидродинамическая кавитация); при прохождении (акустическая); при воздействии интенсивного лазерного импульса (оптическая кавитация), при прохождении электромагнитного поля (магнитно-импульсная кавитация) [62–65].

Ведущую роль в образовании пузырьков при кавитации играют газы, выделяющиеся внутрь образовывающихся пузырьков. Эти газы всегда содержатся в жидкости, и при местном снижении давления начинают интенсивно выделяться внутрь указанных пузырьков.

Поскольку под воздействием переменного местного давления жидкости пузырьки могут резко сжиматься и расширяться, то температура газа внутри пузырьков колеблется в широких пределах, и может достигать 1500 °С.

Перемещаясь с потоком в область с более высоким давлением или во время полупериода сжатия, кавитационный пузырек захлопывается, излучая при этом ударную волну.

Под воздействием такой ударной волны происходит разрыв молекул жирных кислот растительных масел посредством микровзрывов; это приводит к снижению вязкости, увеличению цетанового числа, улучшению энергетических характеристик будущего топлива, а также значительно увеличивает скорость и качество протекания реакции этерификации. При этом реакция проходит без внешнего подогрева.

Применение кавитационных процессов позволяет повысить эффективность производства до 99 %, сократив цикл производства до 30 с (обычный процесс занимает 1...4 ч) и процесс разделения биодизельной и глицериновой фаз до 60 с (при применении обычного смешивания этот процесс занимает 5...10 ч). Также этот метод позволяет уменьшить количество катализатора, необходимого для реакции почти на 50 % [66–68]. Ниже приведены сравнительные параметры получения биодизельных топлив классическим (в реакторах смесительного типа) и кавитационным методами (табл. 2)

Помимо получения биодизеля кавитационные установки "Пульсар ST", разработанные специалистами НПО "Специальные технологии", позволяют повысить эффективность следующих процессов:

- предкрекинговая обработка нефти;
- получение гомогенизированного топлива;
- приготовление водо-мазутных эмульсий;
- приготовление и стерилизация СОЖ;
- изготовление консервирующих смазок.

С 1980-х гг. химики заинтересовались возможностями микроволнового излучения для проведения реакций, идущих при повышенной температуре, как методом, позволяющим значительно сокращать продолжительность реакций.

Известно, что разные материалы можно нагревать с помощью сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных волн. Это нагревание является следствием взаимодействия электрической компоненты электромагнитной волны с заряженными или полярными частицами облучаемого вещества. В электрическом поле такие частицы упорядочиваются, и если поле асцилирует, то их ориентация

Таблица 2

Сравнительные параметры получения биодизельных топлив классическим и кавитационным методами

	Классический метод	Кавитационный метод
Подготовка сырья (масла)	Необходима	Не требуется
Вид масел	Рафинированное	Любое, в т.ч. некондиционное
Затраты электроэнергии (Вт/л)	100,0 и более	До 20,0
Параметры химической реакции	T = 65 °С, P ~ 1,0 атм	T = 1000 °С, P ~ 1000,0 атм
Время реакции	4...5 ч	Секунды
Промывка биодизеля	Обязательна	Не обязательна
Тип процесса	Периодический	Непрерывный, прямоточный

Таблица 3

Показатели процесса получения биодизеля при использовании микроволнового облучения

Сырье	Время реакции, с	Температура реакции, °С	Содержание, % мас.		
			этиловых эфиров жирных кислот	триглицеридов	свободных жирных кислот
Кокосовое масло	30	79,5	100,0	0	0
	45	82,2	100,0	0	0
	60	83,4	100,0	0	0
Масло рисовой шелухи	30	77,8	93,5	3,2	3,3
	45	80,4	93,2	3,3	3,5
	60	83,4	93,1	3,3	3,6
Использованное пальмовое масло	30	77,5	82,5	10,7	6,8
	45	81,2	83,9	9,4	6,7
	60	84,1	90,6	2,7	6,7
Смесь использованного пальмового масла с керосином	30	70,9	91,6	4,0	5,7
	45	76,5	91,5	3,9	5,9
	60	80,2	91,6	3,6	6,1

изменяется с каждой асциляцией. Так, переориентации частиц в фазе, активируемые переменным электрическим полем, вызывают интенсивное внутреннее столкновение и, соответственно, нагревание. Таким образом, микроволновое нагревание, в отличие от традиционного является как бы нагреванием "изнутри".

В работах [69–83] микроволновое излучение было исследовано как для проведения широкого ряда химических реакций (в том числе и для получения биодизеля), так и для процессов разделения сточных вод масложировой, нефтехимической и металлургической промышленности.

Использование микроволнового излучения при получении биодизельных эфиров позволяет сокращать время реакции до секунд при использовании сырья самого разнообразного качества – практически всех видов рафинированных и нерафинированных растительных масел, водорослей, использованных масел и жиров пищевой промышленности, отходов масложировой промышленности и т.д. Использование микроволнового облучения позволяет организовать также и непрерывный процесс получения биодизеля [83].

В табл. 3 приводятся сравнительные показатели процесса при получении биодизеля традиционным способом и при использовании микроволнового облучения. В качестве сырья использованы этиловый спирт и кокосовое масло, масло из рисовой шелухи, использованное для обжарки пальмовое масло и смесь использованного пальмового масла в керосине (керосин использован для снижения вязкости отработанного пальмового масла). Для всех типов использованного сырья конверсия выше 90 % достигается за 30...60 с, что несоизмеримо мало в сравнении с традиционным временем реакции 4...5 ч.

Еще одним подходом увеличения рентабельности биодизельных производств является разработка комплексной схемы получения биодизеля из растительного сырья с переработкой отходов его производства – шрота, образующегося на этапе отжима масла из семян, и глицерина [84–87]. Оба отхода имеют значительный потенциал для их эффективной утилизации. Однако выбор того или иного целевого продукта биоконверсии должен определяться или высокой стоимостью конечного продукта биоконверсии для снижения стоимости биодизеля, или возможностью организации замкнутых циклов производства с целью снижения затрат на сырье, электроэнергию, тепло.

В настоящее время разработан ряд технологий, позволяющих утилизировать или переработать отходы промышленных предприятий, содержащих

глицерин. Можно выделить два основных направления их реализации, основанных на физико-химических, направленных на получение чистого глицерина, или биологических методах.

Методы переработки глицериновых стоков	Получаемые продукты
Физико-химические: центрифугирование, фильтрация, вакуум-фильтрация, диализ, нанофильтрация	Очищенный глицерин
Биологические: аэробная биоконверсия	биополимеры, лимонная кислота, водород
анаэробная биоконверсия	биогаз, ацетат, бутират, 1,3-пропандиол

В последнее время ввиду увеличения мирового производства биодизеля все большее значение приобретает биологическая обработка глицериновых стоков с получением целевых продуктов микробиологического синтеза.

Биологическая трансформация глицерина в клетках микроорганизмов возможна в анаэробных и аэробных условиях путем окисления и неполного окисления (окислительного брожения) и сбраживания определенными группами микроорганизмов при этом метаболический путь определяет состав конечных продуктов трансформации.

В настоящее время изучены анаэробные процессы биоконверсии глицерина в 1,3-пропандиол, биогаз, ацетат, бутират, большинство из которых востребовано в химической и других отраслях промышленности.

В аэробных условиях различные группы бактерий способны продуцировать биополимеры, водород, дигидроксиацетон, лимонную кислоту с использованием глицерина в качестве субстрата.

Лимонная кислота широко используется в пищевой промышленности (65...70 % от ее производства), фармакологии и косметике (10 %), мировое производство ее составляет более 1,4 млн т в год (3...5 % ежегодный прирост). В Германии компанией "Vogelbusch" построено 11 заводов по производству лимонной кислоты с помощью дрожжей. По сравнению с традиционным способом из мелассы этот способ значительно проще и экологичнее.

Другим отходом комплексного производства биодизеля является растительный шрот, получаемый при отжиме масла. Его можно использовать непосредственно в корм скоту без предварительной обработки или в качестве субстрата для получения кормового белка, кормового витамина B_{12}, биогаза. Получение биогаза является наиболее интересным методом переработки шрота, так как получаемый биогаз после его обработки на энергетической установке с высоким коэффициентом эффективности может перерабатываться в электричество и тепло. При этом, например, из 2 т шрота выход электроэнергии составляет порядка 1000 кВт. Использование полученных теплоэнергопотоков в цикле производства биодизеля, а также при биотрансформации глицерина позволяет организовать замкнутые технологические и энергетические циклы, значительно снижающие затраты на производство биодизеля.

Биоорганическое удобрение на основе биомассы из метантенков может быть использовано для улучшения плодородия пахотных земель. С учетом изложенных способов переработки отходов биодизеля, предлагаемая комплексная схема его получения из растительного сырья должна включать в себя установки получения биодизеля из растительного масла, а биогаза – с использованием в качестве субстрата растительного и микробного шрота, получаемых в технологических процессах, а также биотрансформации глицерина (например, в полимерные материалы).

Для обеспечения годовой работы установки по этой схеме необходимо 100 т рапса (50 га пахотных земель), при этом получается 30 т биодизеля, 1 т биополимеров из глицериновых отходов, около 20 тыс. кВт электроэнергии и почти 70 т биоорганического удобрения.

Следующим шагом в развитии рынка биодизельного топлива является создание технологии производства высококачественных транспортных топлив из оксигенированного сырья биологического происхождения, совместимой с существующей топливной транспортной системой и инфраструктурой нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) (биотоплива второго поколения) [88–95].

Таким новым подходом к решению поставленной задачи может служить разработка процесса гидроочистки смесевого сырья на основе растительных масел и жиров и нефтяной дизельной фракции с использованием существующих инфраструктур НПЗ.

Это новый технологический процесс, так называемый процесс Green Diesel (Зеленый Дизель), сущность которого заключается в том, что на уста-

новке гидроочистки в атмосфере водорода в интервале температур 300...500 °С помимо традиционной очистки от серы происходит также превращение триглицеридов растительных масел в линейные углеводороды, сходные с компонентами дизельной фракции. Водород в системе служит также для удаления кислорода из молекул триглицеридов посредством двух конкурирующих реакций: декарбоксилирование и гидродезоксигенирование. Глубина каждой из реакций зависит от катализатора и условий процесса.

Степень превращения масла в процессе составляет 98 % об. при высокой селективности – побочными продуктами являются небольшое количество нафты и минимальное количество остатка. В этом процессе повышается цетановое число дизельного топлива, снижается его плотность и уменьшается содержание серы. Значительно снижается температура застывания, которая может регулироваться жесткостью проведения процесса. Процесс опробован с вовлечением широкого спектра растительных масел [6–11].

Основные физико-химические характеристики продуктов, получаемых в процессе трансэтерификации растительных масел (биодизель) и методом гидроочистки смесевого сырья (Green Diesel) приведены в табл. 4.

Процесс может быть реализован по двум вариантам:

– совместная переработка растительных масел и дизельного дистиллята на установке гидроочистки;

– строительство отдельной установки для каталитической гидрообработки растительных масел и жиров с последующим компаундированием их с гидроочищенной дизельной фракцией.

Таблица 4

Сравнительная характеристика продуктов, получаемых различными методами получения биодизельных топлив

Показатели	Биодизель	Green Diesel
Плотность, г/см^3	0,883	0,781
Содержание серы, ppm	< 10	< 10
Теплота сгорания, МДж/кг	38	44
Уменьшение эмиссии NO_x	+10	От 0 до –10
Температура застывания, °С	–5	От –5 до –30
Интервалы выкипания, °С	240...355	265...320
Цетановое число	50...55	80...90

Строительство отдельной установки оправдано при наличии в растительном сырье значительных количеств загрязнений такими металлами, как фосфор, калий, натрий, кальций, которые снижают срок службы катализаторов.

Еще одним вариантом получения биотоплив второго поколения в рамках существующей инфраструктуры и потребления является процесс Centia™ (от латинского "зеленая сила"), разработанный Diversified Energy Corporation DEC и Государственным университетом Северной Каролины (NCSU) [96–98].

Процесс Centia™ (производное от латинского "зеленая сила"), включает в себя последовательность из четырех стадий: первая стадия – гидролиз триглицеридного сырья (сельскохозяйственные семечковые и зерновые культуры, животные жиры, водоросли, энергоемкие культуры, отработанные жиры и масла и пр.) с 98 %-ной эффективностью конверсии, с получением жирных кислот и глицерина; на второй стадии идет декарбоксилирование жирных кислот, полученных на первой стадии процесса с эффективностью конверсии более 98 %. В результате декарбоксилирования жирных кислот получаются н-алканы и оксид углерода; третья стадия – изомеризация и крекинг углеводородов, полученных на второй стадии процесса; четвертая стадия сжигание глицерина (побочного продукта процесса) для покрытия тепловых потребностей процесса.

Новая технология оставляет возможность выбора в отношении получаемых продуктов биотоплива, так как получаемые на второй стадии н-алканы на основе уже действующих технологий на НПЗ могут быть переработаны в самые различные углеводороды-изоалканы, циклоалканы, ароматические и т.д.

C_{15-17} лин. алканы → C_{12-16} изо-алканы (высокоцетановый дизель);

C_{15-17} лин. алканы → C_{10-14} изо-алканы + циклоалканы + ароматика + водород)–(биоавиатопливо) C_{15-17} лин. алканы → C_{7-11} изо-алканы + циклоалканы + ароматика + водород)–(биобензин).

Точные условия процесса зависят от конкретного выбора желаемого биотоплива на выходе. Отличным целевым рынком может служить авиационная индустрия, поскольку она экономически зависима от цен на нефть, а альтернативных биотоплив в данный момент на этом рынке недостаточно. Авиационные топлива должны выдерживать жест-

кие условия эксплуатации авиасредством, иметь высокое энергосодержание, обладать текучестью на холоде и соответствовать кинетическим параметрам и параметрам горения. Процесс Centia™ обеспечивает производство топлива, соответствующего стандартам ASTM на топлива класса Jet A-1/JP-8.

Помимо этого, как и было сказано выше, могут быть получены возобновляемое высокоцетановое дизельное топливо, не обладающее в отличие от традиционного биодизеля недостатками, связанными высокими температурами застывания, окислительной неустойчивостью и старением. В качестве альтернативы линейные углеводороды можно преобразовать и в биобензин.

Сжигание глицерина для удовлетворения собственных потребностей процесса в теплоносителях является одним из ключевых достоинств процесса Centia™

При этом получается примерно 16 МДж энергии на килограмм сожженного глицерина.

Сжигание глицерина происходит в специально разработанных горелках с вихревым распылением топлива, обеспечивающих максимальное сгорание глицерина. По своей природе глицерин – высоковязкостное, с высокой температурой самовоспламенения и низкой теплотворной способностью вещество, что создает трудности при сгорании его в горелках обычного типа. Кроме того, при неполном сгорании глицерина в продуктах его сгорания присутствует альдегид акролеин, содержание которого в продуктах сгорания должно быть минимизировано, что также обеспечивается конструкцией горелки.

Преимущества процесса Centia™:

- ✓ варьирование исходного сырья;
- ✓ варьирование марок получаемого топлива;
- ✓ низкое потребление водорода и исключение использования метанола;
- ✓ прямое получение биоароматики;
- ✓ высокая энергоэффективность.

Конкурентоспособная себестоимость получаемых продуктов по сравнению с существующими биотопливными заводами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **The Promotion** of the Use of Biofuels or Related Other Renewable Fuels for Transport, EU Directive 2001/0265(COD), 25 February 2003.
2. **Моисеев И., Тарасов В., Трусов Л.** // The Chemical Journal. 2009. № 6. P. 24.
3. **Stockle M.** // Hydrocarb Process. 2007. № 8. P. 77.
4. **Plass L., Reimelt S.** // Hydrocarb Eng. 2007. № 86. P. 71.
5. **Mikkonen S.** // Hydrocarb Process. 2008. № 87. P. 63.
6. **Bournay L., Casanave D., Delfort B. and all.** // Catal Today. 2008. V. 106. P. 190.
7. **Watkins R.S., Ieeside A.F., Wilson K.** // Green Chem. 2004. № 6. P. 335.
8. **Cantrell D.G., Gilley L.J., Leeward A.F., Wilson K.** // Applied. Catal. 2005. № 287. P. 183.
9. **Mohamed S.Z., Shamshuddin, Nagaraju N.** // Catal. Commun. 2006. № 7. P. 593.
10. **Vargas R.M.** // Braz J. Chem. Soc. 1998. № 9. P. 199.
11. **Seshu N.Mr., Sri Rekha, Sai Prasad P.S. and Lingaiah N.** // Energy and Fuels. 2008. № 22. P. 1965–1971.
12. **Watkins R.S., Leeward A.F., Wilson K.** // Green Chem. 2004. № 6. P. 335.
13. **Cantrell D.G., Gilley L.J., leeward A.F., Wilson K.** // Applied. Catal. 2005. № 287. P. 183.
14. **Mohamed S.Z., Shamshuddin, Nagaraju N.** // Catal. Commun. 2006. № 7. P. 593.
15. **Vargas R.M.** // Braz J. Chem. Soc. 1998. № 9. P. 199.
16. **Peterson G.R., Scarrah W.P.** // J. Oil Chem. Soc. 1984. № 61. P. 1593.
17. **Gryglewicz S.** // Bioresour. Technological. 1999. № 70. P. 249.
18. **Leclercq E., Finiels A., Moreau C.** // J. Oil Chem. Soc. 2001. № 78. P. 1161.
19. **Hillion G., Delfort B., Le Pennec. D., Bournay L., Chodorge J.-A.** // Prepr. Symp. sAm. Chem. Soc., Office fueling Chem. 2003. № 48. P. 636.
20. **Hillion G., Leporq S., Le Pennec D., Delfort B.** European Patent EP1468734. 2004.
21. **Corma A., Iborra S., Miquel S.** // Prima J.J. Catal. 1998. P. 173.
22. **Sercheli R., Vargas R.M., Schuchardt U.** // J. Are Petroleum Chem. Soc. 1999. № 76. P. 207.
23. **H.-J. Kang B.-S., Kim M.-J., Car Park Y.-M., Kim D.-K., Leeward J.-S.; Leeward, K.-Y.** // Catal. Today. 2004. № 93. P. 315.
24. **Xie W., Peng H., Chen L.** // Applied. Catal. 2006. № 300. P. 67.
25. **Xie W., Li H., Mol J.** // Catal. A: Chem. 2006. № 255. P. 1.
26. **Xie W., Huang X.** // Catal. Lett. 2006. № 107. P. 53.
27. **Watkins R.S., leeward A.F., Wilson K.** // Green Chem. 2004. № 6. P. 335.
28. **Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.** // Catal. Today. 1991. № 11. P. 173.
29. **Xie W., Peng H., Chen L.J.** // Mol. Catal. A: Chem. 2006. № 246. P. 24.
30. **Cantrell D.G., Gilley L.J., leeward A.F., Wilson K.** // Applied. Catal. 2005. № 287. P. 183.
31. **Corma A., Hamid S.B.A., Iborra S., Velty A.J.** // Catal. 2005. № 234. P. 340.
32. **Corma A., Iborra S., Miquel S., Prima J.J.** // Catal. 1998. № 173. P. 315.
33. **Leclercq E., Finiels A., Moreau C.J.** // Oil Chem. Soc. 2001. № 78. P. 1161.
34. **Cantrell D.G., Gilley L.J., Leeward A.F., Wilson K.** // Applied. Catal. 2005. № 287. P. 183.
35. **Xie W., Peng H., Cheng L.** // Applied. Catal., 2006. № 300. P. 67.
36. **Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J., Car Park Y.M., Kim D.K., Leeward J.S., Leeward K.Y.** // Catal. Today. 2004. № 93–95. P. 315.

37. **Serio M.D., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E.** // Ind. What engineer. Res. 2006. № 45. P. 3009.

38. **Watkins R.S., Leeward A.F., Wilson K.** What is greenery. 2004. № 6. P. 335.

39. **Bournay L., Casanave D., Delfort B. and all** // Catalysis Today. 2005. V. 106. P. 190.

40. **Lixiong Zhang, Weijun Guo, Dan Liu, Jianfeng Yao and all** / Energy and Fuels. 2008. № 22. P. 1353–1357.

41. **Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M.** // Braz. J. What. Soc. 1998. № 9. P. 199–210.

42. **Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Tegou E., Avlonitis D., Gergis V.** // Energy fueling. 2007. № 21. P. 3023–3027.

43. **Reddy C., Reddy V., Oshel R., Verkade J.G.** // Energy fueling. 2006. № 20. P. 1310–1314.

44. **Lotero E., Liu Y.J., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A.. Goodwin J.G.** // Ind. Eng. Chem Res. 2005. № 44. P. 5353–5363.

45. **Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.** // Braz. J. Chem. Soc. 2000. V. 9. № 3. P. 553.

46. **Hofle G., Steglich W., Vorbrwgeen H.** // Chem. Int. Ed. Engl. 1978. № 17. P. 569.

47. **McKay A.F., Kreling M.E.** // Can. J. Chem.1957. P. 35.

48. **Schwesinger R.** // Chimia 1985. № 39. P. 269.

49. **Otera P.** // J. Chem. Rev. 1993. № 93. P. 1449.

50. **Resck I.S.** // Quimica Nova 1994. № 17. P. 317.

51. **Pollini G.P., Barco A., De Giuli G.** // Synthesis. 1972. P. 44.

52. **Andruszkiewicz R., Silverman R.B.** // Synthesis. 1989. P. 953.

53. **Flenn K.G., Nenortas D.R.** // J. Org. Chem. 1963. № 28. P. 3527.

54. **Freedman B., Pryde E., Mounts T.** // J. Am. Oil Chem. Soc. 1984. № 6. P. 1638.

55. **Aksoy H., Becerik I., Karaosmanoglu F.H.** // Fuel. 1990. V. 69. P. 600.

56. **Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Билалов Т.Р., Якушев И.А.** Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 89.

57. **Jackson M.A., King J.W.** // JAOCS. 1996. V. 73. № 3. P. 353.

58. **Пат. США** 6.211.390 B1 (2001).

59. **Kusdiana D., Saka S.** // J. Chem. Eng. Jpn. 2001. V. 34. P. 383.

60. **Kusdiana D., Saka S.** // Fuel. 2001. V. 80. P. 225.

61. **Khan A.K.** Thesis the University of Queensland. Brisbane. Australia. 2002.

62. **Wevten H., Willems L., Adriansens W., Van Ginneken L.** Proceedings of the 8-th Meeting on Supercritical Fluids. Bordeaux (France). 2002. V. 1. P. 139.

63. **Биркгоф Г., Сарантонелло Э.** Струи, следы и каверны. Пер. с англ. М., 1964.

64. **Ошеровский С.Х.** Кавитация в генераторах // Энергетика и электрификация. 1970. № 1.

65. **Бергман Л.** Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем. М., 1956.

66. **Рой Н. А.** Возникновение и протекание ультразвуковой кавитации // Акустический журнал. 1957. Т. 3, № 1. С. 3.

67. **http:**//www.biodieselmach.com/

68. **http:**//www.biodieselmach.com/

69. **http:**//tech.clan.su/publ/ultrazvukovye_pribory_dlja_proizvodstva_biodizelja/1-1-0-279

70. **Saifuddin N., Chua K.H.** // Malaysian Journal of Chemistry. 2004. V. 6. № 1. P. 77.

71. **Saifuddin N., Talal F.Y., Javaid S.I. and Halim A.** Second World Engineering Conference. Kucing., Sarawak. Malaysia. 2002.

72. **Dasgupta A., Banerjee P., Malik S.** // Chemistry and Physics of Lipids. 1992. V. 62. P. 281.

73. **Jeyashoke N., Krisnangkura K. and Chen S.T.** // Journal of Chromatography. 1998. V. 818. P. 133–137.

74. **Lertsathapornsuk V., Pairintra R., Krisnangkura K. Chindaruksa S.** Proceeding of 1-st International Conference on Sustainable Energy and Green Architecture. 2003. P. SE091–096.

75. **Pineiro-Avila G., Salvador A. and de la Guardia M.** // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 371. P. 297.

76. **Laurent R., Laporterie A., Dubac J., Lefeuvre S., Audhuy M.** // J. Org. Chem. 1992. № 57. P. 7099.

77. **Chemat F., Esveld E.** // Chemical Engineering & Technology. 2001. № 7. P. 735–744.

78. **Peterson C.L., Feldman M., Korus R. and Auld D.L.** // Applied Engineering In Agriculture. 1991. 7 (6). P. 7–1 l.

79. **Caddick S.** Microwave-assisted organic reactions. Tetrahedron. 1995. 51. P. 10–403.

80. **Sridar V.** // Curr. Sci. 1998. V. 74. P. 446.

81. **Khmelnitsky Y.L. and Rich J.O.** // Curr. Opin. Chem. Biol. 1999. № 3. P. 47.

82. **Roy I., Sardar M., Gupta M.N.** // Microb. Technol. 2003. № 35. P. 572.

83. **Laurent R., Laporterie A., Dubac J., Lefeuvre S., Audhuy M.** // J. Org. Chem. 1992. № 57. P. 7099.

84. **Hertsathapornsuk P., Pairinta K., Aryusuk K. Krisnangkura** // Fuel Processing Technology. 2008. V. 898. Issue. 12. P. 330.

85. **Федоренко В.Ф., Буклагин Д.С., Мишуров Н.П. и др.** Развитие биоэнергетики, экологическая и продовольственная безопасность. М.: Наука, 2009, 67 с.

86. **Корбут А.** // Промышленник России. Спец. выпуск. 2008. С. 44.

87. **Моргунов И.Г.** / Материалы третьего международного конгресса "Биодизель 2008", 26–28 ноября 2008. С. 9.

88. **Орсик Л.С., Сорокин Н.Т., Федоренко В.Ф. и др.** Биоэнергетика: мировой опыт и прогнозы развития. 2-е изд. М.: ФГНУ "Росинформагротех", 2008. 404 с.

89. **Donnis B., Egeberg R., Blom P., Knudsen K.** // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. № 3. P. 229.

90. **Senol O.I., Viljava T.-R., Krause A.O.I.** // Catalysis Today. 2005. (106). P.186.

91. **Furimsry E.** // App. Catalysis A: General. 2000. № 199. P. 147.

92. **Viljava T.-R.** Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology. Espoo. Finland. 2001.

93. **Prasad Y.S., Bakhshi N.N.** Applied Catalysis V. 18. Issue 1. September 1985. P. 71.

94. **Gusmao J., Brodzki D., Djega-Mariadassou G., Frety G.** // Catalysis Today. 1989. V. 5. P. 533–544.

95. **Dos Anjos J., Gonzaleza W., Lama Y., Fretyl R.** // Applied Catalysis. 1983. V. 5. Issue 3. P. 299.

96. **Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E.** // Science and Technology. Germany. 1996. P. 22.

97. **http:**//energy-source.ru/publish/tehno/149-centia.html.

98. **http:**//www.energyland.info/new/news/actualno/alternate/38833.

99. **http:**//www.che.ncsu.edu/bullard/

100. **http:**//igpee.z4.ru/news/source/jan18_2010_1.htm.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ФОРСУНОК ДВИГАТЕЛЕЙ С ПРИНУДИТЕЛЬНЫМ ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ

В.И. Ерохов, д-р техн. наук, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), профессор, Заслуженный деятель науки РФ

Сформулированы теоретические основы проектирования и расчета электромагнитных газовых форсунок. Приведены принципиальные и конструктивные схемы электромагнитных газовых форсунок. Изложены расчетно-аналитические и экспериментальные результаты исследований электромагнитных форсунок.

Ключевые слова: электромагнитная газовая форсунка, принципиальная и конструктивная схема газовой форсунки, метод расчета и проектирования газовой электромагнитной форсунки, система управления, эффективность разработанной электромагнитной форсунки.

DESIGNING AND CALCULATION OF ELECTROMAGNETIC ATOMIZERS OF ENGINES WITH COMPULSORY IGNITION

Erohov V.I. Professor, Moscow State Engineering University (MAMI), Doctor of Technical Sciences, Honored Worker of Science

Theoretical bases of designing and calculation of electromagnetic gas atomizers are formulated. Basic and constructive schemes of electromagnetic gas atomizers are resulted. Settlement-analytical and experimental results of researches of electromagnetic atomizers are stated.

Keywords: an electromagnetic gas atomizer, the basic and constructive scheme of a gas atomizer, a method of calculation and designing of a gas electromagnetic atomizer, a control system of a gas atomizer, efficiency of the developed electromagnetic atomizer.

Газовое топливо на автомобильном транспорте из альтернативного превратилось в полноценный вид моторного топлива. Ежегодные ресурсы производства сжиженного углеводородного газа (СУГ) в нашей стране составляют 6,5 млн т. Доля потребления СУГ автомобильным транспортом составляет 5...6 % и имеет тенденцию к увеличению. Газовая форсунка в значительной мере определяет технический уровень современной газовой аппаратуры.

Газовые форсунки по месту расположения различают центрального, распределенного и фазированного впрыскивания топлива. По способу подачи газа они могут быть непрерывного и циклического импульсного типа. Современные газовые системы питания 5-го поколения оснащены ЭМФ впрыска жидкого газового топлива в цилиндры двигателя. Технические решения в целом по ряду известных причин в отечественной и зарубежной литературе не раскрыты до уровня известности. Дозирующий элемент газовой ЭМФ конструктивно может быть плоским, коническим или сферическим. МГМУ "МАМИ" разработана номенклатура, методы проектирования расчета и испытаний электромагнитных газовых форсунок современных систем впрыска газового топлива.

Принципиальная схема электромагнитной газовой форсунки системы центрального впрыскивания газа представлена на рис. 1. Форсунка содержит корпус *6* с размещенной в нем электромагнитной катушкой *7* с выводами *8*, входной *9* и выходной *1* патрубки, плоский якорь *3*, нагруженный пружиной *4* со стороны входного патрубка *9* и размещенной в сердечнике. Подача электрического импульса тока в обмотку *7* электромагнита обеспечивает подъем якоря и открывание отверстия *2* в выходном канале *1*.

В корпусе *6* ЭМФ размещен запорный якорь *3*, нагруженный пружиной *4*. Якорь *3* открывается под действием давления газа. Обратное его движение осуществляется пружиной *4*. Ток, проходящий через обмотку ЭМФ, после ее срабатывания изменяется по экспоненциальному закону, приводящему к нечеткому отпусканию якоря и нарушению

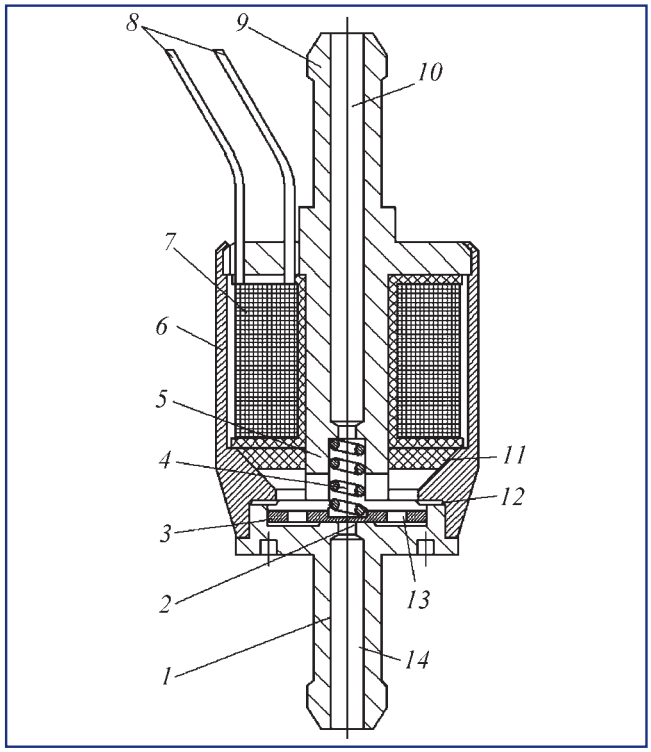


Рис. 1. *Электромагнитная форсунка газового двигателя центрального впрыска:*
1 – выходной патрубок; *2* – канал; *3* – якорь; *4* – пружина; *5* – статор; *6* – корпус; *7* – электромагнитная катушка; *8* – выводы; *9* – входной патрубок; *10* – входной канал; *11* – изолятор; *12* – промежуточная полость; 13 – крышка; *14* – канал

точного дозирования газа. После окончания управляющего импульса магнитный поток исчезает не сразу. Усилие, с которым якорь притягивается к седлу корпуса, уменьшается постепенно. На частотах 500 Гц и выше продолжительность срабатывания и отпускания якоря не зависит от продолжительности импульса тока в обмотке и является неуправляемым временны́м параметром, заложенным в конструкцию. Разработанная газовая ЭМФ при открытом якоре обеспечивает подачу топлива за 0,6 мс и прекращение его подачи при закрытии за 0,2 мс с частотой 250 Гц. Магнитный поток из-за наличия индуктивности катушки достигает своего максимума через некоторое время после приложения напряжения к обмотке электромагнитной катушки. Небольшая масса плоского якоря, равная 0,5 г, обеспечивает быстродействие системы питания современного двигателя.

Якорь *3* открывается под действием давления газа. Обратное его перемещение осуществляется пружиной *4*. Газовое топливо поступает в полость *12* форсунки через входной патрубок *9*, в котором расположен фильтрующий элемент. Увеличение затяжки пружины *4* повышает продолжительность запаздывания открытия ЭМФ и снижение продолжительности запаздывания ее закрытия.

Включение обмотки электромагнита в электрическую цепь обеспечивает перемещение якоря *3*. Ход якоря, равный 0,15 мм, ограничен упором седла корпуса *6*. Сигналы датчика частоты вращения КВ, поступающие на вход ЭБУ, сравниваются по частоте поступающих импульсов. В зависимости от величины максимальной (минимальной) по отношению к частоте тактового генератора ЭБУ на выходе компаратора формируется сигнал "0" или "1", что соответствует разрешению или запрету работы форсунки.

При "1" ЭМФ работает с частотой, соответствующей моменту зажигания ДВС, т. е. при высоком напряжении на высоковольтном проводе катушки зажигания. Зависимость частоты следования импульсов на ЭМФ пропорциональна частоте вращения КВ. Форма и длительность управляющего импульса современного ДВС в большинстве случаев представлены прямоугольной осциллограммой напряжения. Частота следования прямоугольных импульсов напряжения современного ДВС зависит от частоты вращения КВ, числа цилиндров и катушек зажигания

$$f_{\text{имп}} = \frac{n\, z_{\text{цил}}}{30\, k\, z_{\text{эк}}}, \qquad (1)$$

где $f_{\text{имп}}$ – частота следования сигналов напряжения, Гц; n – частота вращения КВ двигателя; $z_{\text{цил}}$ – число цилиндров двигателя; k – тактность двигателя; $z_{\text{зк}}$ – число катушек зажигания.

Результаты расчета частоты вращения импульсов 4-цилиндрового ДВС центрального впрыскивания с одной катушкой зажигания приведены в табл. 1.

Таблица 1

Частота следования импульсов впрыскивания топлива четырехцилиндрового ДВС

n	0	100	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
$f_{\text{имп}}$	0	3,33	16,6	33,3	56,6	66,6	90,0	100,0	116,8	133,2	150,0	166,5

Максимальный расход газовоздушной смеси ДВС может быть представлен зависимостью

$$V_{ГСМ} = 0{,}03\, V_h\, n_{max}\, \eta_v\,, \ \text{м}^3/\text{ч}, \qquad (2)$$

где V_h – рабочий объем цилиндров двигателя, л; n_{max} – максимальная частота вращения КВ двигателя, мин$^{-1}$; η_v – объемный коэффициент наполнения двигателя при n_{max}.

Для выработки командного импульса управления ЭБУ продолжительность наполнения ДВС должна быть не более [1, 2]

$$\Delta t = \frac{30\, t}{i\, n_{max}}\,, \ \text{с}, \qquad (3)$$

где t – продолжительность заполнения цилиндра, с; i – число цилиндров, n_{max} – частота вращения, мин$^{-1}$.

Продолжительность наполнения ДВС (3) является основным критерием выбора элементной базы микропроцессорной системы управления.

Принципиальная расчетная схема газовой ЭМФ с плоским якорем приведена на рис. 2. Расчетная схема включает плоский якорь *1*, открываемый давлением газа $P_{вх}$ и закрываемый усилием пружины $P_{пр}$. Перепад давлений газа на входе и выходе дозатора ЭМФ обеспечивает сверхкритическую скорость истечения газа, соблюдая следующие условия:

$$\frac{P_{вых}}{P_{вх}} < \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}, \qquad (4)$$

где $P_{вых}$ – абсолютное давление на выходе из дозатора, кгс/см^2; $P_{вх}$ – абсолютное давление на входе в дозатор, кгс/см^2; k – показатель адиабаты газа.

Критическая скорость истечения СУГ и КПГ обеспечивается при условии

$$\frac{P_{вых}}{P_{вх}} = 0{,}579\,. \qquad (5)$$

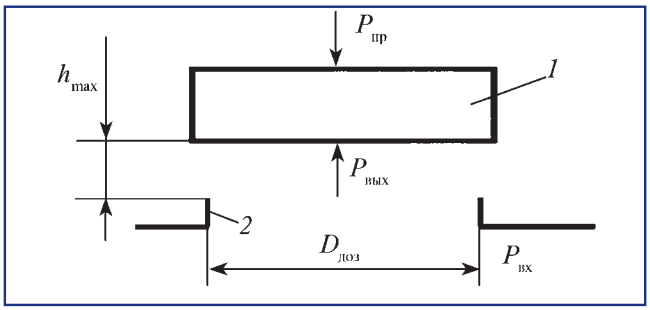


Рис. 2. *Расчетная схема дозатора циклической подачи газового топлива:*
1 – якорь; *2* – седло; h_{max} – максимальный ход клапана; $P_{вх}$ – максимальное давление газа на входе дозатора, Н; $P_{вых}$ – давление газа на выходе дозатора, Н; $D_{доз}$ – диаметр распылителя дозатора, мм

Абсолютное давление на выходе дозатора ЭМФ (давление во впускном трубопроводе двигателя) изменяется от 0,3 кгс/см^2 (холостой ход) до 1,0 кгс/см^2 (полная нагрузка). Обеспечивая на входе в дозатор ЭМФ абсолютное давление 1,8 кгс/см^2 (избыточное 0,8 кгс/см^2), можно добиться получения критической скорости истечения газа через дозатор. Критическая скорость обеспечивает линейную зависимость между производительностью и площадью дозатора. Максимальная производительность ЭМФ представлена зависимостью

$$G_{г\,max} = \frac{V_{см}\ \rho_г\ k_{зап}}{1+\alpha\ L_0}, \ \text{кг/ч}, \qquad (6)$$

где $G_{г\,max}$ – максимальная производительность дозатора, кг/ч; $V_{см}$ – максимальный расход газовоздушной смеси через дозатор, м^3/ч; $\rho_г$ – плотность газа, кг/ м^3; $k_{зап}$ – коэффициент запаса; α – коэффициент избытка воздуха при максимальной мощности ДВС; L_0 – количество воздуха, теоретически необходимое для полного сгорания газа, м^3/м^3.

Величина расхода газа через дозатор ЭМФ предопределяется параметрами пары "седло *2* – якорь *1*", образующих условный цилиндр площадью $f_{уц}$ для прохода газа. Образовавшийся условный цилиндр между якорем *1* и его седлом *2* будет регулировать расход газового потока до тех пор, пока проходное ее сечение $f_{уц}$ не станет равным площади $f_{доз}$ дозатора седла *2*. Проходное сечение дозатора можно выразить через равенство: поверхность условного цилиндра диаметром $D_{доз}$ и высотой $h_{як}$, размещенного между якорем *1* и седлом *2*,

$$f_{доз} = f_{щель} \text{ или } \pi D^2_{доз} = h_{як}\ \pi D_{доз}\,. \qquad (7)$$

Соответственно, максимальный ход клапана дозатора может быть представлен

$$h_{як} = D_{доз} / 4\,. \qquad (8)$$

На практике ход якоря принимают на 10...15 % меньше максимально возможного (теоретически обоснованного) его хода.

Величина диаметра проходного сечения ($D_{доз}$) дозирующего элемента (якоря) или клапана может быть представлена уравнением

$$D_{доз} = \sqrt{G_ц} \,/\, (0{,}785\, \tau_г\, \mu_c\, W_г\, P_г)\,(RT)\,, \qquad (9)$$

где $G_ц$ – секундный расход газа через первую ступень, кг/с; τ_1 – температурный коэффициент газа, равный $\tau_1 = 293/(273 + t_г)$; $W_г$ – приведенный расход газа, обусловленный перепадом величины давлений до и после дозирующего элемента, а также характером истечения газового потока: закритиче-

ский, критический и докритический; R – газовая постоянная; T – температура газа, К.

Частота срабатывания дозатора соответствует частоте следования тактов впуска ДВС или будет на порядок выше этой частоты. Несоблюдение этих условий сопровождается неравномерностью состава горючей смеси. Период следования импульсов управления дозатором может быть представлен

$$t = 1/f_{\max}, \text{с}. \quad (10)$$

Продолжительность срабатывания дозатора с электромагнитным управлением равна

$$t_{\text{ср}} = t_{\text{тр}} + t_{\text{пер}}, \text{с}, \quad (11)$$

где $t_{\text{тр}}$ – продолжительность трогания, измеряемая от момента подачи напряжения на электромагнит до момента начала движения клапана дозатора с якорем электромагнита, с; $t_{\text{пер}}$ – продолжительность перемещения клапана дозатора вместе с якорем электромагнита из открытого состояния в закрытое, с.

Если индуктивность электромагнита постоянного тока принять постоянной, то продолжительность трогания определится

$$t_{\text{тр}} = \frac{L_{\text{эк}} \ln\left(\dfrac{1}{1 - I_m / I_y}\right)}{R_{\text{эк}}}, \text{с}, \quad (12)$$

где $L_{\text{эк}}$ – индуктивность катушки электромагнита, Г; $R_{\text{эк}}$ – активное сопротивление катушки электромагнита, Ом; I_y – установившееся значение тока в катушке электромагнита, А; I_m – ток трогания клапана дозатора с якорем электромагнита, А.

Продолжительность перемещения клапана дозатора с якорем электромагнита $t_{\text{д}}$ можно в первом приближении определить из уравнения равноускоренного движения этих деталей

$$t_{\text{пер}} = \frac{h_{\max}}{50\,a}, \text{с}, \quad (13)$$

где a – ускорение клапана дозатора с якорем электромагнита, м/с^2.

Ускорение клапана дозатора с якорем электромагнита зависит от действующих на него сил и их массы

$$a = \frac{P_{\text{м}} - P_{\text{д}}}{m}, \text{м/с}^2, \quad (14)$$

где $P_{\text{м}}$ – сила электромагнита, Н; $P_{\text{д}}$ – сила от перепада давлений на входе и выходе дозатора, Н; m – масса клапана дозатора с якорем электромагнита, кг.

Сила от перепада давлений на входе и выходе дозатора равна

$$P_{\text{д}} = (P_{\text{вх max}} - P_{\text{вх min}})\, S\, g, \text{Н}, \quad (15)$$

где $P_{\text{вх max}}$ – максимальное давление на входе дозатора, кг/см^2; $P_{\text{вх min}}$ – минимальное давление на выходе дозатора, кг/см^2.

Выразив из формул (11)–(15) силу электромагнита, получим

$$P_{\text{м}} = \frac{0{,}02\, H_{\max}\, m}{T_{\text{д}}^2} + (P_{\text{вх max}} - P_{\text{вх min}})\, S\, g, \text{Н}. \quad (16)$$

Если задаться величиной времени срабатывания дозатора $T_{\text{ср}} = 2{,}0$ мс и принять соответственно $t_{\text{тр}} = 1{,}0$ мс и $t_{\text{пер}} = 1{,}0$ мс, то можно сформулировать требования к основным элементам дозатора. В формуле (12) значение натурального логарифма при $I_m / I_y < 0{,}3$ (реально для быстродействующих электромагнитов I_m / I_y еще меньше) будет 0,5 и менее. Постоянная времени электрической цепи равна

$$t_{\text{пц}} = \frac{L_{\text{к}}}{R_{\text{с}}}, \quad (17)$$

где $R_{\text{с}} = R_L + R_{\text{пр}}$ – суммарное сопротивление цепи, включающее сопротивление катушки и сопротивление проводов.

Преобразуя (16), получим силу электромагнитной катушки

$$P_{\text{м}} = 20\,000\, H_{\max}\, m + (P_{\text{вх max}} - P_{\text{вых min}})\, S\, g, \text{Н}. \quad (18)$$

Принципиальная схема электромагнитной газовой форсунки системы распределенного впрыскивания представлена на рис. 3. Форсунка содержит корпус *5* с размещенной в нем катушкой *7* с выводами, входной *8* и выходной *1* патрубки и плоский якорь, нагруженный пружиной. При подаче в обмотку *7* электромагнита электрического импульса тока определенной длительности якорь, преодолевая действие усилия пружины, открывает отверстие в выходном патрубке *1* и обеспечивает подачу газа во впускной тракт.

Главное реле системы управления подает питание бортовой сети на один вывод форсунки, блок управления второй вывод замыкает на землю на рассчитанный интервал времени. Длительность импульса (открытого состояния) составляет (1,5...10,0) мс. Это время зависит от температуры двигателя, его нагрузки, частоты вращения. При закрытии ЭМФ наблюдается скачок обратного напряжения и достигает 60 В.

Напряжение в системе привода форсунок составляет 3 В. Протекание тока через обмотку катушки обеспечивает перемещение якоря на величину 0,15 мм. Продолжительность срабатывания и закрытия форсунки составляет от 1,0 до 1,5 мс.

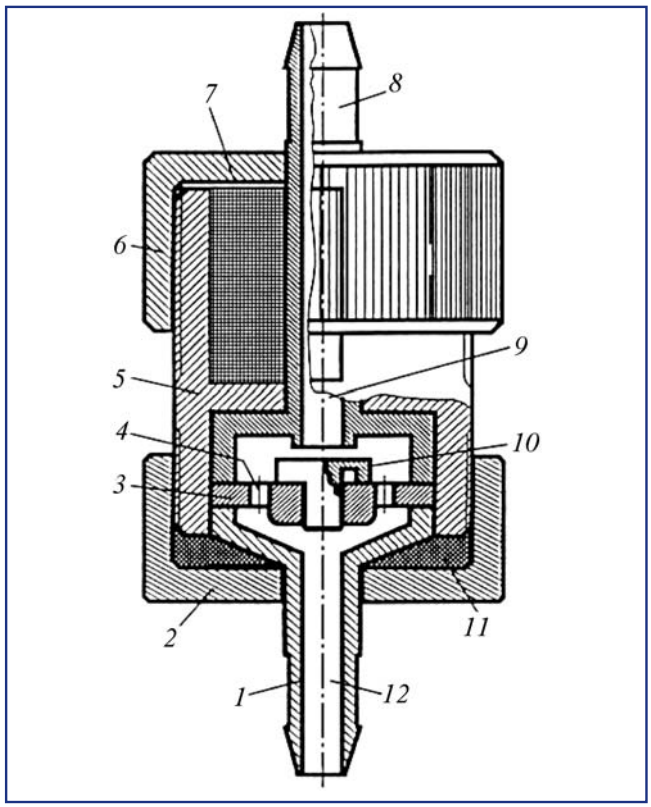


Рис. 3. *Электромагнитная форсунка распределенного впрыскивания газа:*
1 – выходной патрубок; *2* – нижняя крышка; *3* – пластина; *4* – дозирующее отверстие; *5* – корпус; *6* – верхняя крышка; *7* – катушка; *8* – входной патрубок; *9* – канал подачи газа; *10* – якорь; *11* – уплотнитель; *12* – дозирующий канал

Впрыскивание топлива осуществляется за счет избыточного давления в топливной магистрали, которое обычно составляет (1,0...3,0) МПа. Давление поддерживается в магистрали регулятором давления топлива. Длина импульса (длительность впрыскивания) определяет количество топлива, поступающего в цилиндры двигателя. Разработанная конструкция имеет две цепи управления форсункой. Для быстрого открытия якоря ЭМФ используется первая (форсирующая) цепь, по которой может течь большой ток. Для удержания клапана форсунки в открытом состоянии большой ток не требуется и управление электромагнитом переходит на другую (удерживающую) цепь, обладающую большим сопротивлением. Этим достигается четкое срабатывание форсунки и ее низкая тепловая напряженность.

Обмотка электромагнита форсунки одним концом постоянно подключена к положительной клемме аккумулятора через главное реле системы или реле топливного насоса. Второй конец обмотки подключен к БЭУ и является управляющим. БЭУ в нужный момент и на нужный период подключает его к массе, замыкая таким образом цепь питания. При включении обмотки электромагнита в цепь (выводы обмотки соединены с контактами штепсельного разъема) якорь *3* поднимает иглу, открывая топливу выход из распылителя и закрывается не одновременно с началом поступления и окончанием управляющего импульса подачи тока, а с некоторым запаздыванием.

Конструктивный параметр ЭМФ позволяет по специальной номограмме выбирать диаметр якоря, наружный и внутренний диаметр электромагнита, параметры катушки электропривода (длину, высоту, сопротивление и диаметр проволоки катушки) [5]. На завершающем этапе для данной ЭМФ выполнены расчеты, позволяющие определить жесткость пружины и электротехнические параметры электромагнита [3, 4].

Величина тягового усилия электромагнита (магнитодвижущей силы) может быть представлена зависимостью

$$P_э = (\mu_0\ \varphi^2\ F_э^2\ S_я)/2\,\delta_я^2, \qquad (19)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, Гн/м; φ – поправочный коэффициент; $F_э$ – магнитодвижущая сила катушки, А; $S_я$ – площадь якоря, м^2; $\delta_я$ – величина подъема якоря форсунки, м.

Величина полной магнитодвижущей силы катушки *7* может быть определена по формуле

$$P_э = (\omega U_э)/R_э, \qquad (20)$$

где ω – количество витков катушки электромагнита; $U_э$ – напряжение, В; $R_э$ – сопротивление катушки, Ом.

В идеальном случае время открытого состояния клапана ЭМФ соответствует продолжительности импульса тока, поступающего на обмотку электромагнита.

Магнитный поток ЭМФ достигает максимального значения не мгновенно, а через определенный промежуток времени

$$\tau_{опт} = (4...5)\,L_{эфм}/r_{эфм}, \qquad (21)$$

где $\tau_{опт}$ – расчетный промежуток времени, мс; $L_{эфм}$ – индуктивность обмотки электромагнита форсунки, Г; $r_{эфм}$ – активное сопротивление обмотки форсунки, Ом.

Быстродействие разработанной ЭМФ определяется жесткостью возвратной пружины, массой запирающего элемента и индуктивностью обмотки. В разработанной ЭМФ применены две цепи

электронного управления. Для быстрого открытия клапана форсунки использована первая (форсирующая) обмотка, по которой течет большой ток большей силы (для преодоления силы инерции иглы ЭМФ и силы сопротивления пружины).

Для удержания клапана разработанной ЭМФ в открытом состоянии большой ток не требуется и управление электромагнитом переходит на другую (удерживающую) цепь с большим сопротивлением, обеспечивая четкое срабатывание ЭМФ и низкую тепловую ее напряженность. Ток, проходящий через обмотку ЭМФ, после ее срабатывания изменяется по экспоненциальному закону, сопровождающемуся нечетким характером отпускания клапана во времени, а затем и к недостаточно точному дозированию топлива.

Во время переходного процесса соленоид в течение времени $t_{тр}$ остается неподвижным, а затем смещается на расстояние на величину $h_{кл}$. После окончания действия управляющего импульса магнитный поток исчезает не сразу. Величина усилия, обеспечивающая притягивание якоря к сердечнику, уменьшается постепенно.

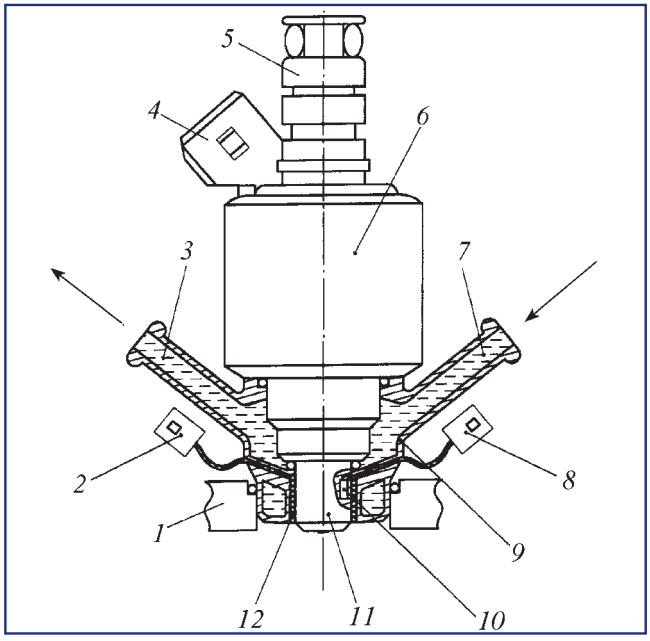


Рис. 4. *Принципиальная схема электромагнитной газовой форсунки с подогревом топлива:*
1 – впускной трубопровод; *2*, *8* – клемма электрического разъема; *3* – штуцер отвода подогревающей жидкости; *4* – электрический разъем; *5* – входной штуцер форсунки; *6* – форсунка; *7* – штуцер подвода подогревающей жидкости; *9* – полый элемент; *10* – датчик температуры распылителя; *11* – распылитель; *12* – электроподогревающее устройство

Форсунка, оборудованная системой подогрева распылителя, приведена на рис. 4. Истечение газового топлива через сопло распылителя *11* форсунки *6* сопровождается интенсивным его испарением, что приводит к резкому понижению температуры на срезе сопла распылителя *11* и его обледенению и примерзанию запорной иглы форсунки *6*. Для подогрева и предотвращения этого ее распылитель *11* помещен в съемный полый элемент *9* имеющий штуцеры *7* для подвода и отвода жидкости из системы охлаждения двигателя.

Условием полного испарения СУГ ЭМФ является соблюдение равенства

$$Q_{суг} = Q_{гт} . \qquad (22)$$

Пропан-бутановая смесь поступает в жидком состоянии и создает в ней давление 0,15 МПа. Снижение температуры газа при его дросселировании может быть представлено зависимостью

$$\Delta t_г = (t_1 - t_2) \int_{рвв}^{рввы} \mu_г \, dP_г , \qquad (23)$$

где t_1 и t_2 – начальная и конечная температура газа, °С.

Устройство *12* электрического подогрева распылителя *11* форсунки *6* размещено в цилиндрическом зазоре между внешней частью корпуса распылителя *7* и внутренней цилиндрической частью съемного полого элемента *9*. Для подключения к соответствующему выходу ЭБУ электроподогревающее устройство *12* снабжено клеммой *2*. При пуске и прогреве двигателя, включается электрический подогрев, а на рабочих режимах производится подогрев от охлаждающей жидкости. Датчик *10* температуры распылителя *11* размещен в корпусе распылителя и снабжен клеммой *8* для подключения к соответствующему входу ЭБУ. По сигналам датчиков температуры окружающей среды, температуры в топливном резервуаре, датчика температуры корпуса распылителя *11* форсунки и режима работы ДВС, ЭБУ выдает электрический сигнал для регулирования электрического подогрева корпуса распылителя *11*.

Главное реле системы управления подает питание бортовой сети на один вывод ЭМФ, блок управления второй вывод замыкает на землю на рассчитанный интервал времени. Этот интервал определяет продолжительность открытия ЭМФ. Между входом "ЭМФ – топливная рампа" и "выход – ВТ" поддерживается постоянный перепад давления. Длительность импульса (открытого состояния) составляет (1,5...10,0) мс. При закрытии ЭМФ наблюдается скачок обратного напряжения

и достигает 60 В. Обмотка ЭМФ заземлена в ЭБУ в течение расчетного промежутка времени.

Продолжительность срабатывания и отпускания электромагнита не зависит от продолжительности импульса тока в обмотке, так как они являются неуправляемыми временны́ми параметрами. При закрытии форсунки скачок обратного напряжения достигает 60 В. Продолжительность срабатывания дозатора должна быть на порядок меньше периода следования импульсов управления дозатором. Эффективность работы ЭМФ характеризуется скважностью импульсов, т.е. соотношением продолжительности открытого и закрытого ее состояния.

Цикловая объемная доза впрыскивания ЭМФ в зависимости от длительности и формы электрического управляющего импульса может быть определена по следующей зависимости:

$$G_{ц} = \mu_{ф} f_{ф} \sqrt{2/\rho_m} \sqrt{p_{ср} t_{ц}}, \qquad (24)$$

где $\mu_{ф} f_{ф}$ – площадь эффективного сечения дозирующего отверстия форсунки; $p_{ср}$ – средний перепад давления на дозирующем отверстии между входом (давление в рампе) и выходом форсунки (впускной трубопровод); ρ_m – плотность топлива; $t_{ц}$ – время открытого состояния форсунки.

В уравнении (24) величины $\mu_{ф} f_{ф}$, ρ_m и $p_{ср}$ являются постоянными, поэтому топливоподачей управляют путем изменения продолжительности управляющего импульса, подаваемого на обмотку ЭМФ.

Ток после снятия импульса спадает не мгновенно. Продолжительность от конца импульса до полного закрытия ЭМФ называют временем отпускания. Задержки срабатывания ЭМФ сопровождаются уменьшением расхода топлива, а при увеличении отпускания происходит избыток подачи топлива.

Продолжительность циклового впрыскивания $t_{ц\,впр}$ ЭМФ можно представить уравнением

$$t_{ц\,впр} = t_{имп} - (t_{тр1} + t_{дв1}) - (t_{тр2} + t_{дв2}), \qquad (25)$$

где $t_{ц\,впр}$ – длительность циклового впрыскивания, мс; $t_{имп}$ – длительность электрического управляющего импульса; $t_{тр1}$ и $t_{тр2}$ – запаздывание начала движения затвора при открытии и закрытии; $t_{дв1}$ и $t_{дв2}$ – время движения затвора при открытии и его закрытии.

Время срабатывания дозатора должно быть на порядок меньше периода следования импульсов управления дозатором. Расчеты показывают, что для четырехцилиндрового четырехтактного двигателя, развивающего 6000 1/мин, с одним дозатором на все цилиндры время срабатывания дозатора должно быть примерно 0,5 мс. Если каждый цилиндр обслуживается отдельным дозатором, то продолжительность равна 2,0 мс. Это соизмеримо со значениями времени срабатывания форсунок систем впрыска жидкого топлива (типичное значение 1 мс). Сердечник электромагнита имеет продольные прорези, уменьшающие вихревые токи. Эффективность работы ЭМФ характеризуется скважностью этих импульсов, т.е. соотношением продолжительности открытого и закрытого ее состояния.

Чтобы форсунки не потеряли управляемость при максимальных цикловых подачах и максимальных оборотах, между управляющими импульсами должна быть пауза продолжительностью не менее времени отпускания $t_{опт}$. Реальная продолжительность паузы должна быть не менее 2 мс. Максимальная продолжительность управляющих импульсов может быть определена как

$$\tau_{max} \le t_{min} - t_{отп}. \qquad (26)$$

Чтобы форсунка не потеряла управляемость при минимальных цикловых подачах, минимальная продолжительность управляющих импульсов должна быть равна или более времени срабатывания клапана:

$$\tau_{min} \ge t_{ср}. \qquad (27)$$

Максимально продолжительность открытого состояния якоря ограничивается периодом следования формируемых импульсов, который определяется по формуле

$$t_{я} = (60\,\tau / ni)\,10^3, \qquad (28)$$

где $t_{я}$ – период следования импульсов тока, мс; n – частота вращения КВ двигателя, мин$^{-1}$; τ – коэффициент тактности двигателя; i – общее число срабатываний форсунок за один оборот распределительного вала. Период следования импульса тока будет минимальным при максимальной скорости вращения КВ двигателя. Минимальный период следования импульсов тока 4-цилиндрового двигателя на выходе устройства формирователя импульсов будет равен 5,3 мс при частоте вращения КВ 5500 мин$^{-1}$.

Время задержки открытия и закрытия ЭМФ находится в диапазоне 1,0...1,5 мс. Задержка срабатывания клапана составляет 1 мс, продолжительность открытого состояния 2...10 мс в зависимости от необходимого количества топлива. Напряжение системы привода ЭМФ 4 В.

Таблица 2

Продолжительность одного оборота КВ

Частота вращения КВ, мин$^{-1}$	600	1200	1800	2400	3000	3600	4200	4800	5400	6000
Продолжительность одного оборота КВ, мс	100	53	33	25	20	16	14	12	11	10
Продолжительность одного такта, мс	50,0	25,0	16,5	12,5	10,0	8,0	7,0	6,0	5,5	5,0

Магнитный поток из-за наличия индуктивности катушки достигает своего максимума через некоторое время после приложения напряжения к обмотке электромагнита.

За время 20 мс должны сработать все четыре ЭМФ цилиндра. Реальная пауза должна быть не менее 2 мс. В момент окончания действия этого импульса срабатывает электронный ключ, управляющий работой двух катушек зажигания. Расчет базового времени t_i для систем впрыска, использующих различные принципы измерения, содержит исходную информацию в виде матрицы, заносимой в ПЗУ электронного блока. ЭБУ получает от датчиков информацию о частоте вращения КВ (n), нагрузке двигателя Q и находит в ПЗУ соответствующие им оптимальные значения длительности импульса t_i.

Минимальный расход воздуха в 30...40 раз меньше максимального его расхода, измеряемого с высокой степенью точности. Для обеспечения соответствующей дозы $G_{цв}$ при разных режимах длительность и форма электрического управляющего импульса будут зависеть от характеристик переходных процессов в электромагнитной форсунке (ЭМФ):

$$t_{имп} + t_{цв} + t_{ппо} + t_{ппз}, \qquad (29)$$

где $t_{имп}$ – длительность электрического управляющего импульса; $t_{цв}$ – продолжительность цикловой впрыскивания; $t_{ппо}$ – длительность переходного процесса открывания ЭМФ; $t_{ппз}$ – длительность переходного процесса закрытия ЭМФ.

Нелинейность определяет "скважность". Скважность – это отношение длительности импульса (τ) к периоду следования импульсов (t), выраженное в процентах, т.е. при $\tau = 5$ мс и $t = 10$ мс скважность равна 50 %. Нелинейный участок начинается не при больших длительностях импульса, а при больших скважностях, т.е. когда между окончанием предыдущего импульса и началом следующего остается слишком мало времени. Якорь не успевает нормально закрываться и происходит подача "лишнего" топлива. ЭМФ остается полностью открытой не только при скважностях, равных 100 %, но и меньших, близких к ним, и изменение τ в этих пределах не приводит к изменению цикловой подачи, т.е. форсунка становится неуправляемой.

Увеличением кратности ЭМФ достигают путем сокращения времени срабатывания/отпускания. Наиболее оптимальным является уменьшение сопротивления катушки электромагнита, позволяющее увеличить ток в обмотке. Повышение цикловой расхода газа связано с увеличением продолжительности управляющего импульса. Увеличение частоты вращения КВ двигателя сопровождается возрастанием импульса впрыска. Возможность увеличения длины импульса на основе одного импульса за оборот КВ двигателя следует из табл. 2.

Продолжительность одного оборота КВ максимальной частоты вращения позволяет оценить возможность увеличения длительности управляющего импульса. Анализ продолжительности одного такта ДВС позволяет правильно понять и организовать работу современной форсунки. Время задержки открытия и закрытия ЭМФ находится в диапазоне 1,5...1,2 мс. Задержка срабатывания клапана составляет 1 мс, продолжительность открытого состояния 2...5 мс в зависимости от необходимого количества топлива. Напряжение системы привода ЭМФ составляет 4 В.

Дискретность приводит к неравномерности распределения топлива по длине впускного трубопровода. При любых схемах впрыска

$$\psi = \frac{t_{вп}}{t_{кв}}, \qquad (30)$$

где $t_{вп}$ – время подачи топлива мс; $t_{кв}$ – продолжительность одного оборота КВ, мс.

Электромагнитный инжектор обеспечивает открытие отверстия для прохода топлива за 0,6 мс и закрытие за 2 мс и позволяет работать с частотой до 250 Гц. Быстродействие таких форсунок достигается путем уменьшения массы и трения подвижных деталей.

Существующие конструкции систем питания газобаллонных автомобилей не обеспечивают подачу газового топлива к ЭМФ в жидкой фазе. В результате снижается наполнение цилиндров и мощность двигателя, а также отсутствует автоматиче-

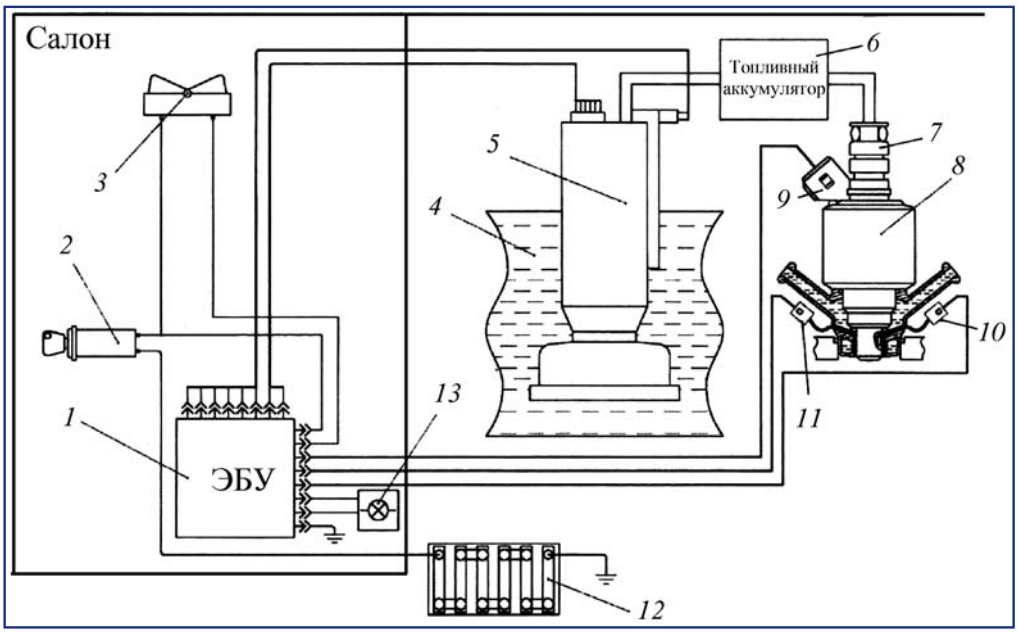


Рис. 5. *Функциональная схема системы питания сжиженным углеводородным газом:*
1 – ЭБУ; *2* – замок зажигания; *3* – переключатель вида топлива; *4* – газовый баллон; *5* – насос подачи газа; *6* – топливный аккумулятор; *7* – входной штуцер форсунки; *8* – форсунка; *9* – электрический разъем форсунки; *10*, *11* – электрическая клемма; *12* – источник питания; *13* – индикаторная лампа

ское управление производительностью топливного насоса при изменении показателей давления, температуры и рабочих режимов двигателя.

Функциональная схема системы впрыска СУГ приведена на рис. 5. Система питания двигателя СУГ включает резервуар *4* для хранения СУГ, электрический топливный насос *5*, мультиклапан, заправочное устройство, подающий и сливной трубопроводы, топливный аккумулятор *6* с регулятором давления и электроуправляемые форсунки *8*. Электрический топливный насос *5* подает газовое топливо в сжиженной фазе из резервуара *4* по подающему трубопроводу последовательно через электромагнитный газовый клапан с фильтром и топливный аккумулятор *6* к электроуправляемым форсункам *8*.

Перед форсунками расположен топливный аккумулятор *6*, в котором поддерживается постоянное давление. Для исключения утечек газового топлива сливной трубопровод на входе в резервуар оборудован обратным клапаном, а подающий трубопровод – электромагнитным клапаном, закрывающимся при отключении от него электропитания.

Излишки топлива поступают по сливному трубопроводу через обратный клапан в резервуар *4* для его хранения. При переводе переключателя *3* перемены вида топлива ЭБУ устанавливает соответствующий режим работы электрического подогрева корпуса распылителя форсунки и включает индикаторную лампу *13*. Подобная система питания обеспечивает подачу во впускной трубопровод двигателя внутреннего сгорания газового топлива в сжиженной фазе, что положительно сказывается на мощностной характеристике двигателя.

Топливный насос имеет обходной (байпасный канал), обеспечивающий исключение топливного насоса при температуре окружающей среды выше нуля градусов и достаточно высоком давлении в топливном резервуаре, что повышает экономичность транспортного средства и продлевает ресурс топливного насоса. Байпасный канал снабжен клапаном управления, изменяющим его проходное сечение. Шаговый электродвигатель (ЭД) управляется ЭБУ с микроконтроллером по сигналам датчиков температуры окружающей среды и давления в топливном резервуаре. Система снабжена переключателем и реле для перемены программы управления топливным насосом в зависимости от сезона эксплуатации транспортного средства с двигателем, работающим на сжиженном газе.

Система не обеспечивает интенсивное испарение СУГ на срезе сопла распылителя форсунки, что может привести к обледенению сопла и вызвать некорректное дозирование топлива. Также существенным недостатком является отсутствие контроля температурного состояния форсунок в процессе их работы.

Подающий трубопровод предназначен для подачи газового топлива при помощи электрического топливного насоса последовательно через электромагнитный газовый клапан, фильтр и топливный аккумулятор к электроуправляемым форсункам. Давление газового топлива в топливном аккумуляторе поддерживается на постоянном уровне по отношению к давлению воздуха во впускном трубопроводе двигателя посредством регулятора давления, обеспечивающего слив излишков топлива по сливному трубопроводу через обратный клапан в

резервуар для его хранения. Разработанные ЭМФ обеспечены системой подогрева распылителя.

Подогрев ЭМФ обеспечивается за счет подвода к ним жидкости системы охлаждения двигателя. В непосредственной близости к распылителю каждой ЭМФ располагают каналы подвода охлаждающей жидкости. Подогрев ЭМФ дополнен электроподогревающим устройством, обеспечивающим индивидуальный подогрев распылителей каждой форсунки. Нагревательный элемент электроподогревателя расположен вокруг цилиндрической части корпуса распылителя форсунки.

При включенном зажигании, т.е. при переведении замка *2* зажигания в положение "включено", аккумуляторная батарея *12* запитывает форсунки *8* и ЭБУ *1*, который обеспечивает открытие электромагнитного газового клапана и замыкание реле отключения топливного насоса *5*, что в свою очередь приводит к подаче на топливный насос *5* напряжения от аккумуляторной батареи *12*. Топливный насос *5* обеспечивает подачу СУГ под давлением к форсункам *6*. ЭБУ *1* на основании параметров датчика массового расхода воздуха, положения дроссельной заслонки, остаточного кислорода в ОГ, датчика скорости вращения КВ и датчика положения распределительного вала подает управляющие сигналы на ЭМФ *8*, обеспечивая фазированную подачу СУГ во впускной трубопровод двигателя в зависимости от режима работы двигателя.

Истечение газового топлива через сопло распылителя форсунки *8* сопровождается интенсивным его испарением, приводящим к резкому понижению температуры на срезе сопла распылителя. Для предотвращения обледенения и примерзания запорной иглы форсунки ее распылитель оборудован системой подогрева. Система подогрева распылителя форсунки может быть выполнена, например, комбинированной, использующей электроподогрев и отвод тепла от охлаждающей жидкости из системы охлаждения двигателя. Наиболее оптимальным представляется использование электроподогрева ЭМФ *6* при пуске и прогреве двигателя, а на рабочих режимах применение подогрева охлаждающей жидкостью. Электроподогревающее устройство выполнено в виде съемного полого элемента, имеющего штуцеры для подвода и отвода жидкости из системы охлаждения двигателя, размещенного на распылителе форсунки. Также электроподогревающее устройство может быть размещено в зоне контакта полого элемента, предназначенного для подвода охлаждающей жидкости, с распылителем форсунки *6*.

Электромагнитные форсунки снабжены системой температурного контроля состояния форсунок и также устройством установки мощности подогрева распылителей при переключении системы питания с летнего типа топлива на зимний тип и наоборот. Датчик температуры установлен в корпусе распылителя форсунки. Датчики соединены электрической связью с соответствующими входами электронного блока управления (ЭБУ).

Оптимальный вариант системы питания обеспечивает подогрев форсунок при пуске и прогреве двигателя посредством электроподогревающего устройства, а на рабочих режимах обеспечивается подогрев от охлаждающей жидкости двигателя. Переключение видов топлива с бензина на газ происходит при достижении температуры прогрева 45 °С. При этом при переходе на газ автоматически происходит прогрев газовых ЭМФ.

Токсичность ОГ на газовом топливе заметно снижается. Количество продуктов неполного сгорания при работе на газовом топливе заметно уменьшается. Одновременно с этим несколько уменьшается и концентрация окислов азота (NO_x) в связи с более низкой температурой рабочего цикла. Это позволяет в основных эксплуатационных режимах обеднять горючую смесь до $\alpha = 1{,}3$. Применение СУГ позволяет расширить предел устойчивой работы на бедных смесях до величины $\alpha = 1{,}58$ против с $\alpha = 1{,}37$ при работе на бензине. Поэтому применение газового топлива обеспечивает существенное снижение выброса вредных веществ на единицу пути по основным контролируемым компонентам (СО в 2...4 раза, NO_x в 1,2...2,0 раза и C_mH_n в 1,1...1,4 раза).

Газовое топливо обеспечивает более равномерное распределение его по цилиндрам. При работе двигателя ВАЗ-2103 на бензине по внешней характеристике средняя неравномерность распределения смеси по цилиндрам ($D_{ср}$) составляет 12 %, а при работе на СУГ – 6 %, что обеспечивает улучшение распределения смеси по цилиндрам на 40 %.

Содержание C_mH_n при работе на бензовоздушной смеси составляет 1000 ppm, а на газовоздушной смеси 500 ppm. Сердечник электромагнита имеет продольные прорези, уменьшающие вихревые токи. Эффективность работы ЭМФ характеризуется скважностью импульсов, т.е. соотношением продолжительности открытого и закрытого ее состояния. Система питания обеспечивает пуск холодного двигателя при любой возможной отрицательной температуре. Разработанная система исключает потери мощности при работе на СУГ и КПГ.

ЭМФ обеспечивает ее открытие для прохода топлива за 0,6 мс и закрытие за 2 мс, и позволяет рабо-

Таблица 3

Основные параметры разработанной электромагнитной газовой форсунки

№ п/п	Параметры ЭМФ	Значение	Размерность
1	Статическая производительность	19	г/с
2	Время запаздывания открытия клапана	1,5	мс
3	Время запаздывания закрытия клапана	1,0	мс
4	Рабочее давление	0,1	МПа
5	Угол конуса распыливания	40	град
6	Напряжение питания ЭМФ от бортовой сети	8...16	В
7	Потребляемый ток	4	А
8	Кратность цикловых передач	16	%
9	Сопротивление обмотки при температуре +20 °С	2,5±0,05	Ом
10	Частота срабатывания	Не менее 250	Гц
11	Тип клапанной пары	Металл–металл	–
12	Максимальный расход	7,5	кг/ч не менее
13	Погрешность измерения массового расхода воздуха, не более	±1,0	%
14	Диапазон рабочих температур	–40...100	°С
15	Линейность характеристики цикловой подачи при длительности импульса 2 мс	±2,5	%
16	Ток открытия клапана	1,8	1 А
17	Ток удержания	1	А
18	Потребляемая мощность при удержании	12 (12)	Вт (В)
19	Максимальная потребляемая электрическая мощность	Не более 150	Вт
20	Индуктивность	3,5	мГн
21	Ресурс	500	млн циклов

тать с частотой до 250 Гц. Ресурс работы ЭМФ соответствует 100 тыс. км пробега автомобиля, или 500 млн циклов, легко ремонтируется с минимальными финансовыми и материальными затратами. Техническая характеристика электромагнитной газовой форсунки фазированного впрыскивания приведена в табл. 3.

Выводы и результаты

Разработаны метод проектирования и расчета ЭМФ газовой форсунки нового поколения двигателя, классификация ЭМФ, принципиальные и конструктивные схемы ЭМФ. Проведены комплексные исследования ЭМФ. Получены расчетно-аналитические зависимости для определения основных параметров газовых ЭМФ.

Для повышения быстродействия якорь и сердечник электромагнита имеют продольные прорези, уменьшающие вихревые токи. Быстродействие таких ЭМФ достигается путем уменьшения массы и трения подвижных деталей.

Предложены конструктивные решения для повышения быстродействия ЭМФ. Быстродействие таких ЭМФ достигается путем уменьшения массы и трения подвижных деталей. Предложенная система подогрева распылителя форсунок обеспечивает повышение надежности работы системы питания двигателя и точности дозирования сжиженного газового топлива. Разработанное техническое решение обеспечивает повышение надежности, гибкости и экономичности работы системы питания ДВС газовым топливом, впрыскиваемым во впускной трубопровод в сжиженной фазе. Основные технические решения защищены патентами РФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Ерохов В.И.** Системы впрыска бензиновых двигателей (конструкция, расчет, диагностика) М.: Горячая линия. Учебник для вузов, 2011. 567 с.

2. **Ерохов В.И.** Проектирование и расчет электромагнитных форсунок двигателей с принудительным воспламенением // Транспорт на альтернативном топливе. 2012. № 4. С. 42–50.

3. **Куске Е.Я.** Применение расчетных методов к анализу динамики затвора клапана в форсунках электронно-управляемых систем бензиновых двигателей // Двигателестроение. 1984. № 9. С. 28–31.

4. **Электротехнический** справочник. Под ред. П.Г. Грудинского. Т. 1. М: Энергия, 1971. 880 с.

5. **Казаков Л.А.** Электромагнитные устройства РЭА: справочник. М.: Радио и связь, 1991. 352 с.

УДК 543.27

НАНОСЕНСОРЫ ВЗРЫВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АВТОГАЗОЗАПРАВОЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В.А. Бузановский, д-р техн. наук, ЗАО "Компания безопасность"

Представлены результаты разработок наносенсоров паров сжиженного нефтяного газа. Проведена систематизация указанных устройств и проанализированы их метрологические характеристики. Показана пригодность наносенсоров для обеспечения взрывопожарной безопасности автогазозаправочного оборудования.

Ключевые слова: систематизация, сенсор, нанотехнология, сжиженный нефтяной газ, взрывопожарная безопасность.

NANOSENSORS FOR FIRE-EXPLOSION SAFETY OF AUTO GAS REFUELING EQUIPMENT

V.A. Buzanovsky, Doctor of Technical Sciences, Inc. "security company"

Development results of nanosensors of liquefied petroleum gas vapors are presented. Systematization of these devices is carried out and their metrological characteristics are analyzed. The ability of nanosensors to ensure fire-explosion safety of auto gas refueling equipment is shown.

Keywords: systematization, sensor, nanotechnology, liquefied petroleum gas, fire-explosion safety.

Попутный нефтяной газ представляет собой смесь углеводородных и неуглеводородных соединений, растворенных в нефти или находящихся в "шапках" нефтяных (газоконденсатных) месторождений. В отличие от природного газа, содержащего 92...98 % метана, в состав этого газа входит значительное количество пропана, *n*-бутана и *i*-бутана (табл. 1).

Таблица 1

Примерный состав попутного нефтяного газа

Наименование компонентов	Содержание, %
Метан	58,38...81,42
Этан	5,32...7,85
Пропан	6,44...13,76
n-бутан	2,43...6,96
i-бутан	1,42...4,14
n-гептан	0,60...2,44
i-гептан	0,83...2,72
Другие компоненты	Менее 24,58

На газоперерабатывающих заводах из попутного нефтяного газа получают топливный газ (преимущественно состоящий из метана и этана), сжиженный нефтяной газ (смесь пропана, *n*-бутана, *i*-бутана) и газовый бензин (изомеры пентана, гексана и других углеводородов). Далее сжиженный нефтяной газ поступает к потребителям, в частности на предприятия автогазозаправочного комплекса.

Применение сжиженного нефтяного газа неразрывно связано с вопросами обеспечения взрывопожарной безопасности (табл. 2). Эффективное решение указанных вопросов может быть достигнуто путем внедрения автоматических (автоматизированных) систем, оснащенных измерительными преобразователями паров сжиженного нефтяного газа в воздухе рабочей зоны.

Одним из направлений создания названных преобразователей является разработка газовых наносенсоров (ГНС) – измерительных устройств, основанных на использовании нанотехнологий и в большинстве случаев характеризующихся низкой материалоемкостью, энергопотреблением, стоимостью. Несмотря на то, что данное направление приборостроения развивается лишь в течение последних 10–15 лет, к настоящему времени разработано довольно большое число ГНС, различающихся как применяемыми

Таблица 2

Показатели взрывопожарной опасности основных компонентов сжиженного нефтяного газа (ГОСТ Р 51330.19–99 (МЭК 60079-2096))

Наименование компонента	Нижний концентрационный предел распространения пламени, %	Температура самовоспламенения, °С
Пропан	1,7	470
n-бутан	1,4	372
i-бутан	1,3	460

методами измерений, так и используемыми материалами, технологией их изготовления, морфологией и т.д. Указанное обстоятельство обусловливает необходимость систематизации разработанных устройств.

Цель настоящей статьи состоит в попытке:

- систематизировать созданные ГНС паров сжиженного нефтяного газа;
- оценить метрологические характеристики этих устройств;
- проанализировать возможность их применения в системах взрывопожарной безопасности автогазозаправочного оборудования.

Предварительный анализ конструкционных особенностей ГНС паров сжиженного нефтяного газа позволяет разделить данные устройства на два класса (рис. 1) – ГНС с чувствительными элементами на основе:

- оксида металла (класс 1);
- полимера (класс 2).

Среди устройств класса 1 можно выделить три группы (рис. 1) – ГНС, чувствительные элементы которых имеют покрытие:

- только из оксида металла (группа 1.1);
- из оксида металла с нанесением слоя другого материала (группа 1.2);
- из композитного материала на основе оксида металла (группа 1.3).

Покрытие чувствительных элементов устройств группы 1.1 может выполняться из диоксида олова.

Например, Dong и др. разработали ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из наночастиц диоксида олова. Размер наночастиц составлял 2,8...26 нм. При температуре чувствительного элемента выше 300 єС ГНС демонстрировал высокую селективность измерений паров сжиженного нефтяного газа [2].

ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из наночастиц диоксида олова, изготовили Thomas и др. В состав ГНС входил кондуктометрический измерительный преобразователь (КИП). При температуре чувствительного элемента 345 єС воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % сопровождалось понижением электрического сопротивления ГНС на ~10 %. Время установления показаний не превосходило 1 мин [16].

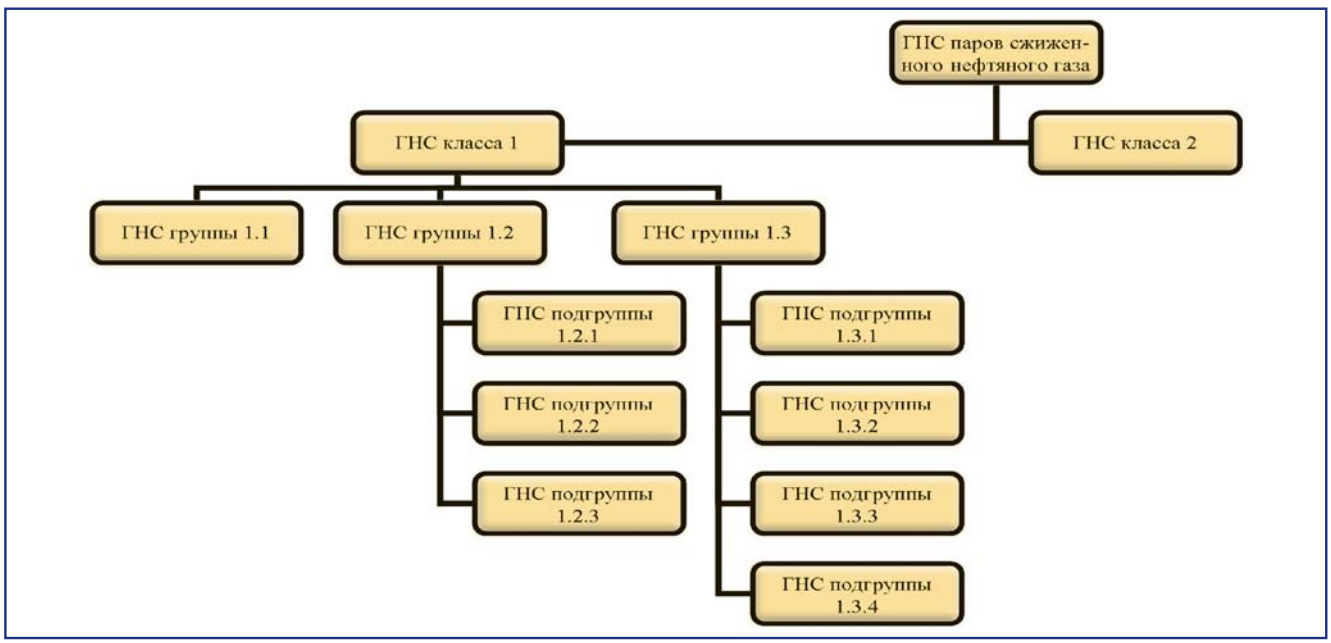


Рис. 1. *Систематизация ГНС паров сжиженного нефтяного газа*

Hieu и др. также применили ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из наночастиц диоксида олова. ГНС был оснащен КИП. Наибольшая чувствительность измерений наблюдалась при температуре чувствительного элемента 340 єС. Контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,25 % обеспечивал снижение электрического сопротивления ГНС в ~8 раз [6].

ГНС, чувствительные элементы которых имели покрытие из нанопроводов диоксида олова, создали Thong и др. В ГНС использовались КИП. Диапазоны измерений были от 0,05 до 0,2 %. Наибольшая чувствительность измерений достигалась при температуре чувствительных элементов 350 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,05 % вызывало уменьшение электрического сопротивления ГНС в ~6 раз, с концентрацией 0,09 % – в ~10 раз, с концентрацией 0,2 % – в ~22 раза. Время установления показаний соответствовало 3 с, а возврата показаний к базовой линии – 9 с (при контакте с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 %) [17, 18].

Покрытие чувствительных элементов устройств группы 1.1 выполняется и из монооксида цинка.

В частности, Singh и др. предложили ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из нанопрутков монооксида цинка. Соотношение длины и диаметра нанопрутков составляло около 10. В состав ГНС входил КИП. Наибольшая чувствительность измерений наблюдалась при температуре чувствительного элемента 550 єС [13].

ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из вертикально ориентированных нанопрутков монооксида цинка, разработали Sivapunniyam и др. ГНС был оснащен КИП. Диапазон измерений соответствовал 0,1...0,9 %. Наибольшая чувствительность измерений достигалась при температуре чувствительного элемента 300 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % приводило к понижению электрического сопротивления ГНС на 2 %, с концентрацией 0,3 % – на 8,7 %, с концентрацией 0,5 % – на 14 %, с концентрацией 0,7 % – на 16,5 %, а с концентрацией 0,9 % – на 20,8 %. Время установления показаний и время возврата показаний к базовой линии оценивались на уровне 300 с [15].

Ghosh и др. изготовили ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из "капустный лист" – подобных наночастиц монооксида цинка. В ГНС применялся КИП. Диапазон измерений был от 0,01 до 0,05 %. Наибольшая чувствительность измерений наблюдалась при температуре чувствительного элемента 200 єС. Контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,02 % обусловливал изменение электрического сопротивления ГНС на ~5 %, с концентрацией 0,05 % – на ~12 %. Время установления показаний не превышало 6 с, а возврата показаний к базовой линии – 8 с (при воздействии паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,02 %) [3].

ГНС, чувствительные элементы которых имели тонкослойное покрытие из наночастиц монооксида цинка, использовали Patil и др. В состав ГНС входили КИП. Диапазоны измерений составляли от 0,01 до 0,05 %. Наибольшая чувствительность измерений соответствовала температуре чувствительного элемента 300 єС. Контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % сопровождался снижением электрического сопротивления ГНС в 1727 раз. Время установления показаний не превосходило 5 с, а возврата показаний к базовой линии – 2 с. Воздействие водорода, диоксида углерода, аммиака, хлора, паров этилового спирта и сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % обеспечивало выходные сигналы, которые соотносились как 2,7:0,71:1,1:0,55:0,77:1727 [9].

Покрытие чувствительных элементов устройств группы 1.1 также выполняется из диоксида титана.

В том числе, Bahadur и др. создали ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из наночастиц диоксида титана. ГНС был оснащен КИП. При температуре чувствительного элемента 400 єС контакт с парами ацетона, толуола, сжиженного нефтяного газа и этилового спирта вызывал выходные сигналы, соотносившиеся как 53:7:37:3 [1].

ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из нанопроводов диоксида титана, предложили Le и др. Диаметр нанопроводов составлял 10...20 нм, а длина – несколько микрометров. В ГНС применялся КИП. При температуре чувствительного элемента 400 єС ГНС обладал высокой чувствительностью измерений [7].

Помимо этого, материалом покрытия чувствительных элементов устройств группы 1.1 может являться монооксид кадмия или триоксид железа.

Так, Salunkhe и др. разработали ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из нанопрутков монооксида кадмия. Диапазон измерений был от 0,06 до 0,20 %. Наибольшая чувствительность измерений достигалась при температуре чувствительного элемента 425 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,06 % приводило к изменению выходного сигнала ГНС на 7 %, с концентрацией 0,1 % – на 14 %, с концентрацией 0,16 % – на 17 %, с концентрацией 0,2 % – на 18 %. При контакте с одинаковыми концентрациями диоксида углерода и паров сжиженного нефтяного газа выходные сигналы соотносились как 1:3. ГНС демонстрировал стабильность метрологических характеристик при лабораторных испытаниях в течение 35 дней [12].

ГНС, чувствительные элементы которых имели покрытие из наночастиц монооксида кадмия, также из-

готовили Salunkhe и др. Толщина покрытий была 520, 790, 970 или 1390 нм. Наибольшую чувствительность измерений показал ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие толщиной 970 нм и функционировавшим при температуре 425 єС. Диапазон измерений соответствовал 0,05...0,20 %. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,05 % обусловливало изменение выходного сигнала на ~15 %, с концентрацией 0,1 % – на ~21 %, с концентрацией 0,16 % – на ~34 %, с концентрацией 0,2 % – на ~35 %. При контакте с одинаковыми концентрациями диоксида углерода, азота и паров сжиженного нефтяного газа выходные сигналы соотносились как 18:3:34. Время установления показаний составляло ~100 с, а возврата показаний к базовой линии – ~90 с. ГНС характеризовался стабильностью метрологических показателей на протяжении 15 сут. исследований [11].

Patil и др. использовали ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из нанопрутков триоксида железа. В состав ГНС входил КИП. Диапазон измерений был от 0,0005 до 0,006 %. Наибольшая чувствительность измерений наблюдалась при температуре чувствительного элемента 300 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,0005 % сопровождалось уменьшением электрического сопротивления ГНС в 15 раз, с концентрацией 0,005 % – в 1746 раз. Контакт с диоксидом углерода, водородом, монооксидом углерода, парами этилового спирта и сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,005 % обеспечивал выходные сигналы, соотносившиеся как 1:8:4:7:1746. Время установления показаний не превышало 3...4 с, а время возврата показаний к базовой линии – 8...9 мин [8].

Устройства группы 1.2 можно подразделить на три подгруппы (рис. 1) – ГНС с чувствительными элементами, содержащими покрытие из оксида металла с нанесением слоя:

- металла (подгруппа 1.2.1);
- другого оксида металла (подгруппа 1.2.2);
- неорганического соединения (подгруппа 1.2.3).

Покрытие чувствительных элементов устройств подгруппы 1.2.1 выполняется из слоя оксида металла и слоя платины или палладия.

Например, ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из слоя наночастиц диоксида олова и слоя наночастиц платины, создали Haridas и др. Толщина слоя наночастиц диоксида олова соответствовала 90 нм. Размер наночастиц платины варьировался от 2 до 20 нм. ГНС были оснащены КИП. Наибольшей чувствительностью измерений обладал ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие с наночастицами платины размером 10 нм и функционировавшим при температуре 220 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,002 % вызывало понижение электрического сопротивления ГНС в ~40 раз, с концентрацией 0,01 % – в ~1000 раз, с концентрацией 0,02 % – в ~5000 раз. Время установления показаний составляло ~150 с, а возврата показаний к базовой линии – ~60 с. При контакте с сероводородом, метаном, аммиаком, водородом, диоксидом углерода и парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,02 % выходные сигналы ГНС соотносились как 1:1,5:8:9:10:5000. Кроме того, чувствительность измерений возрастала при облучении чувствительного элемента ультрафиолетовым светом. При применении излучения с длиной волны 365 нм воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,02 % приводило к снижению электрического сопротивления в 4400 раз, но при комнатной, а не 220 єС температуре чувствительного элемента [4, 5].

Sivapunniyam и др. предложили ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из слоя вертикально ориентированных нанопрутков монооксида цинка и слоя наночастиц платины. В ГНС использовался КИП. Диапазон измерений был от 0,1 до 0,9 %. Наибольшая чувствительность измерений достигалась при температуре чувствительного элемента 250 єС. Контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % обусловливал уменьшение электрического сопротивления ГНС на 7 %, с концентрацией 0,3 % – на 34 %, с концентрацией 0,5 % – на 46 %, с концентрацией 0,7 % – на 54,4 %, а с концентрацией 0,9 % – на 59 % [15].

ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из слоя нанопрутков монооксида кадмия и слоя наночастиц палладия, разработали Salunkhe и др. Диапазон измерений соответствовал 0,06...0,2 %. Наибольшая чувствительность измерений наблюдалась при температуре чувствительного элемента 275 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,06 % сопровождалось изменением выходного сигнала на ~21 %, с концентрацией 0,1 % – на ~35 %, с концентрацией 0,16 % – на ~48 %, с концентрацией 0,2 % – на ~49 %. Время установления показаний не превосходило 20 с, а возврата показаний к базовой линии – 80 с. Контакт с одинаковыми концентрациями диоксида углерода и паров сжиженного нефтяного газа обеспечивал выходные сигналы, соотносившиеся как 1:3,5. Стабильность метрологических характеристик сохранялась в течение 35 дней испытаний [12].

Примерами устройств подгруппы 1.2.2 являются ГНС, чувствительные элементы которых имели покрытие из слоя наночастиц диоксида олова и слоя наночастиц триоксида железа. При температуре чувствительного элемента 350 єС достигалась наибольшая чувствительность измерений. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % вызывало изменение выходного сигнала в 1990 раз. Время

установления показаний составляло ~2 с, а возврата показаний к базовой линии – ~9 с. При контакте с диоксидом углерода, водородом, аммиаком, парами этилового спирта и сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % выходные сигналы соотносились как 2,33:8,5:3,07:38,72:1990 [10].

В качестве примера устройств подгруппы 1.2.3 можно привести ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из слоя вертикально ориентированных нанопрутков монооксида цинка и слоя наночастиц станната цинка. В состав ГНС входил КИП. Диапазон измерений был от 0,1 до 0,9 %. При температуре чувствительного элемента 250 єС воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,225 % приводило к понижению электрического сопротивления ГНС на 34 %, с концентрацией 0,24 % – на 35 %, с концентрацией 0,27 % – на 44 %, а с концентрацией 0,3 % – на 63 % [15].

Среди устройств группы 1.3 можно выделить четыре подгруппы (рис. 1) – ГНС, чувствительные элементы которых имеют покрытие из композитного материала на основе:

- оксида металла и металла (подгруппа 1.3.1);
- двух оксидов металлов (подгруппа 1.3.2);
- оксида металла и углеродных нанотрубок (подгруппа 1.3.3);
- двух оксидов металлов и металла (подгруппа 1.3.4).

Покрытие чувствительных элементов устройств подгруппы 1.3.1 может быть выполнено из композитного материала на основе оксида металла и цезия или оксида металла и серебра.

В частности, Thomas и др. изготовили ГНС с чувствительными элементами, содержавшими покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида олова и наночастиц цезия (1, 2, 3 или 4 %). ГНС были оснащены КИП. Наибольшей чувствительностью измерений обладал ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие с 2 % наночастиц цезия и функционировал при температуре 345 єС. Контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,1 % обусловливал снижение электрического сопротивления ГНС на 93,4 %. Время установления показаний соответствовало ~1 мин [16].

ГНС с чувствительными элементами, содержавшими покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида титана и наночастиц серебра (0,05; 0,5 или 5 %), применили Bahadur и др. По сравнению с ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие только из наночастиц диоксида титана, наблюдалась более низкая чувствительность измерений [1].

Hieu и др. создали ГНС с чувствительными элементами, содержавшими покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида олова и 1 % наночастиц диоксида платины, триоксида железа, монооксида меди или триоксида лантана (устройства подгруппы 1.3.2). В ГНС использовались КИП. Наибольшую чувствительность измерений демонстрировал ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие с наночастицами диоксида платины и функционировал при температуре 360 єС. Воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,25 % сопровождалось уменьшением электрического сопротивления в ~15 раз [6].

ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из композитного материала на основе нанопрутков монооксида цинка и наночастиц триоксида индия (устройство подгруппы 1.3.2), предложили Singh и др. В состав ГНС входил КИП. При температуре чувствительного элемента 550 єС контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,4 % обеспечивал понижение электрического сопротивления ГНС в ~20 раз. Воздействие аммиака, монооксида углерода, паров ацетона, сжиженного нефтяного газа, пропилового и этилового спирта с концентрацией 0,4 % вызывало выходные сигналы, соотносившиеся как 1,5:9:18:20:7:37 [13].

Hieu и др. разработали ГНС, чувствительные элементы которых имели покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида олова и 0,1 % многослойных углеродных нанотрубок (устройства подгруппы 1.3.3). Покрытия содержали углеродные нанотрубки с диаметром менее 10 нм, от 20 до 40 нм или от 60 до 100 нм. ГНС были оснащены КИП. Наибольшую чувствительность измерений показал ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие с нанотрубками диаметром от 20 до 40 нм и функционировавшим при температуре 320 єС. Контакт с парами сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,25 % приводил к снижению электрического сопротивления в ~55 раз [6].

ГНС, чувствительный элемент которого имел покрытие из композитного материала на основе нанопрутков монооксида цинка, наночастиц триоксида индия и 1 % наночастиц палладия (устройство подгруппы 1.3.4), изготовили Singh и др. В ГНС применялся КИП. Диапазон измерений составлял от 0,05 до 0,4 %. При температуре чувствительного элемента 550 єС воздействие одинаковых концентраций аммиака, монооксида углерода, паров ацетона, сжиженного нефтяного газа, пропилового и этилового спирта обусловливало выходные сигналы, которые соотносились как 1:2:4,5:16,5:5,5:4 [13].

Примером устройств класса 2 является ГНС с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из композитного материала на основе наночастиц полиакриламида и наночастиц кобальта. Размер нано-

частиц соответствовал 6 нм. В состав ГНС входил КИП. Диапазон измерений был от 1 до 5 %. Чувствительный элемент функционировал при комнатной температуре. При проведении испытаний в течение месяца чувствительность измерений изменялась менее чем на 4 % [14].

Представленные сведения свидетельствуют о следующем.

Разработанные ГНС позволяют определять пары сжиженного нефтяного газа с концентрацией от 0,0005 до 5 %. Время установления показаний и время возврата показаний к базовой линии составляют от нескольких секунд до нескольких минут. Чувствительные элементы содержат покрытия, состоящие из наноматериалов оксида металла, металла неорганического соединения, полимера и углеродных нанотрубок. В большинстве случаев чувствительные элементы ГНС функционируют при повышенной (200...550 єС) температуре. Но если покрытие выполнено из композитного материала на основе наночастиц полиакриламида и наночастиц кобальта или из наночастиц диоксида олова с нанесением слоя наночастиц платины (при облучении ультрафиолетовым светом), температура функционирования чувствительного элемента соответствует комнатной. ГНС преимущественно оснащаются КИП. В ряде случаев отмечается высокая чувствительность, селективность и воспроизводимость результатов измерений, а также стабильность метрологических характеристик.

Механизмы действия ГНС до конца не выяснены, однако можно указать отдельные закономерности:

- чувствительность измерений часто монотонно снижается с увеличением концентрации паров сжиженного нефтяного газа;
- чувствительность и селективность измерений, время установления показаний и время возврата показаний к базовой линии в значительной мере зависят от температуры чувствительного элемента;
- на чувствительность измерений оказывает влияние толщина покрытия чувствительного элемента;
- морфология материала покрытия (наночастицы, нанопрутки, нанопровода, нанотрубки) влияет на его пористость, которая определяет показатели массообмена с анализируемой средой и, как следствие, чувствительность и селективность измерений, время установления показаний и время возврата показаний к базовой линии;
- чувствительность и селективность измерений, а также температура, соответствующая максимальной чувствительности измерений, существенно зависят от состава материала (материалов) покрытия чувствительного элемента.

Так, нанесение в покрытии чувствительного элемента ГНС на вертикально ориентированные нанопрутки монооксида цинка слоя наночастиц платины или слоя наночастиц станната цинка сопровождается ростом чувствительности измерений и понижением температуры, соответствующей максимальной чувствительности измерений [15]. Нанесение на нанопрутки монооксида кадмия слоя наночастиц палладия обеспечивает повышение чувствительности и селективности измерений, а также снижение температуры, соответствующей максимальной чувствительности измерений [12].

Добавление в покрытии чувствительного элемента ГНС к наночастицам диоксида олова наночастиц цезия вызывает увеличение чувствительности измерений [16], а к наночастицам диоксида титана наночастиц серебра – уменьшение этого показателя [1]. Добавление к наночастицам диоксида олова наночастиц диоксида платины приводит к росту чувствительности измерений и температуры, соответствующей максимальной чувствительности измерений [6]. Добавление к нанопруткам монооксида цинка наночастиц триоксида индия обусловливает повышение чувствительности измерений [13], а к наночастицам диоксида олова многослойных углеродных нанотрубок – увеличение чувствительности измерений и понижение температуры, соответствующей максимальной чувствительности измерений [6]. Наконец, добавление к композитному материалу на основе нанопрутков монооксида цинка и наночастиц триоксида индия наночастиц палладия сопровождается улучшением селективности измерений [13].

Согласно данным табл. 2 измерительные преобразователи, пригодные для применения в системах взрывопожарной безопасности автогазозаправочного оборудования, должны уверенно определять концентрации его паров менее 1,3 %. Помимо этого, для исключения в конструкции преобразователей специальных способов взрывопожарной защиты чувствительные элементы должны функционировать при температуре ниже 372 єС.

Нетрудно заметить, что среди созданных ГНС довольно большое число устройств удовлетворяет указанным требованиям. Например, это – ГНС, чувствительные элементы которых имеют покрытие:

- из наночастиц [2, 6, 16] или нанопроводов [17, 18] диоксида олова, нанопрутков [15] или наночастиц [3, 9] монооксида цинка, нанопрутков триоксида железа [8];
- из наночастиц диоксида олова с нанесением слоя наночастиц платины [4, 5] или триоксида железа [10], нанопрутков монооксида цинка с нанесением слоя наночастиц платины или станната цинка [15], нанопрутков монооксида кадмия с нанесением слоя наночастиц палладия [12];

• из композитного материала на основе наночастиц диоксида олова и наночастиц цезия [16] или диоксида платины [6], наночастиц диоксида олова и многослойных углеродных нанотрубок [6], наночастиц полиакриламида и наночастиц кобальта [14].

Вместе с тем, среди перечисленных устройств наибольшей чувствительностью измерений паров сжиженного нефтяного газа обладают ГНС с чувствительными элементами, содержащими покрытие из наночастиц монооксида цинка [9], нанопрутков триоксида железа [8], наночастиц диоксида олова с нанесением слоя наночастиц триоксида железа [10] и наночастиц диоксида олова с нанесением слоя наночастиц платины [4, 5]. Названные ГНС характеризуются высокой селективностью измерений. Время установления показаний составляет от 2 до 150 с, а время возврата показаний к базовой линии – от 2 с до 8...9 мин. Температура функционирования чувствительных элементов соответствует 220...350 єС.

Последнее обстоятельство обусловливает сравнительно низкое энергопотребление ГНС, что наряду с их миниатюрными габаритными размерами приводит к незначительным стоимости изготовления и эксплуатационным расходам. Сказанное позволяет рассматривать данные ГНС в качестве перспективных измерительных преобразователей систем взрывопожарной безопасности автогазозаправочного оборудования, а также указывает на целесообразность активизации усилий по внедрению этих устройств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Bahadur N., Jain K., Pasricha R., Govind, Chand S.** Selective gas sensing response from different loading of Ag in sol-gel mesoporous titania powders // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 159. № 1. P. 112–120.

2. **Dong Q., Su H., Zhang D., Zhang F.** Fabrication and gas sensitivity of SnO_2 hierarchical films with interwoven tubular conformation by a biotemplate-directed sol-gel technique // Nanotechnology. 2006. V. 17. № 15. P. 3968–3973.

3. **Ghosh A., Sharma R., Ghule A., Taur V.S., Joshi R.A., Desale D.J., Gudage Y.G., Jadhav K.M., Han S.-H.** Low temperature LPG sensing properties of wet chemically grown zinc oxide nanoparticle thin film // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. V. 146. № 1. P. 69–74.

4. **Haridas D., Chowdhuri A., Sreenivas K., Gupta V.** Effect of thickness of platinum catalyst clusters on response of SnO_2 thin film sensor for LPG // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 153. № 1. P. 89–95.

5. **Haridas D., Chowdhuri A., Sreenivas K., Gupta V.** Enhanced room temperature response of SnO_2 thin film sensor loaded with Pt catalyst clusters under UV radiation for LPG // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 153. № 1. P. 152–157.

6. **Hieu N.V., Duc N.A.P., Trung T., Tuan M.A., Chien N.D.** Gas-sensing properties of tin oxide doped with metal oxides and carbon nanotubes: A competitive sensor for ethanol and liquid petroleum gas // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. V. 144. № 2. P. 450–456.

7. **Le D.T.T., Vuong D.D., Chien N.D.** Synthesis and LPG-sensing properties of TiO_2 nanowires // Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 187. № 1. Article ID 012086.

8. **Patil D., Patil V., Patil P.** Highly sensitive and selective LPG sensor based on α-Fe_2O_3 nanorods // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 152. № 2. P. 299–306.

9. **Patil L.A., Bari A.R., Shinde M.D., Deo V.** Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. V. 149. № 1. P. 79–86.

10. **Patil L.A., Shinde M.D., Bari A.R., Deo V.V., Patil D.M., Kaushik M.P.** Fe_2O_3 modified thick films of nanostructured SnO_2 powder consisting of hollow microspheres synthesized from pyrolysis of ultrasonically atomized aerosol for LPG sensing // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 155. № 1. P. 174–182.

11. **Salunkhe R.R., Dhawale D.S., Dubal D.P., Lokhande C.D.** Sprayed CdO thin films for liquefied petroleum gas (LPG) detection // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. V. 140. № 1. P. 86–91.

12. **Salunkhe R.R., Dhawale D.S., Patil U.M., Lokhande C.D.** Improved response of CdO nanorods towards liquefied petroleum gas (LPG): Effect of Pd sensitization // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. V. 136. № 1. P. 39–44.

13. **Singh P., Singh V.N., Jain K., Senguttuvan T.D.** Pulse-like highly selective gas sensors based on ZnO nanostructures synthesized by a chemical route: Effect of in doping and Pd loading // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 166–167. P. 678–684.

14. **Singh S., Yadav B.C., Tandon P., Singh M., Shukla A., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D.** Polymer-assisted synthesis of metallopolymer nanocomposites and their applications in liquefied petroleum gas sensing at room temperature // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 166–167. P. 281–291.

15. **Sivapunniyam A., Wiromrat N., Myint M.T.Z., Dutta J.** High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 157. № 1. P. 232–239.

16. **Thomas B., Benoy S., Radha K.K.** Influence of Cs doping in spray deposited SnO_2 thin films for LPG sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 133. № 2. P. 404–413.

17. **Thong L.V., Hoa N.D., Le D.T.T., Viet D.T., Tam P.D., Le A.-T., Hieu N.V.** On-chip fabrication of SnO_2-nanowire gas sensor: The effect of growth time on sensor performance // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. V. 146. № 1. P. 361–367.

18. **Thong L.V., Loan L.T.N., Hieu N.V.** Comparative study of gas sensor performance of SnO_2 nanowires and their hierarchical nanostructures // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. V. 150. № 1. P. 112–119.

УДК 661.491:661.721+ 662.215.4+665.64.097.3

РОЛЬ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, К.В. Третьяков, А.М. Илолов, Н.А. Французова

На основе ранее полученных данных рассмотрено и обсуждено действие пероксида водорода как инициатора органических каталитических реакций. Показан регенерирующий эффект влияния пероксида водорода на кинетику каталитического процесса дегидрирования метанола в формальдегид.

Ключевые слова: пероксид водорода, метанол формальдегид, инициатор, кинетика, термодинамика.

ROLE OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE ORGANIC AND PETROCHEMICAL SYNTHESIS REACTIONS

Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M., Tretyakov K.V., Ilolov A.M., Frantsuzova N.A.

The action of hydrogen peroxide as an initiator of organic catalytic reactions based on previously obtained data are reviewed and discussed. A regenerating effect of hydrogen peroxide on the kinetics of catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde is shown.

Keywords: hydrogen peroxide, methanol, formaldehyde, initiator, kinetics, thermodynamics.

Пероксид водорода привлекает внимание исследователей как индуктор или инициатор сопряженного химического каталитического процесса. Отметим, что в соответствии с общепринятой классической точкой зрения индуктор работает в стехиометрических количествах по отношению к реагенту, существенно влияя на изменение энергии системы. Действие инициатора сводится к зажиганию реакции. Однако при наличии в системе катализатора функции инициатора расширяются.

При исследовании действия пероксида водорода в реакции бескислородного дегидрирования метанола в формальдегид нами в 2009–2010 гг. установлено [1, 2], что при введении 1 % пероксида водорода в метанол повышаются саморегенерирующие свойства системы, что благоприятно отражается на кинетике реакции. Кроме того, катализатор в присутствии пероксида водорода насыщается гидроксильными группами, что приводит к снижению энергии активации, повышению доступности активных центров для реагентов и активности катализатора в целом. Аналогичный эффект достигнут нами кстати и в реакции С.В. Лебедева (получение дивинила из биоэтанола на 1 % K_2O – 24 % ZnO – 75 % γ Al_2O_3 катализаторе), о чем будет подробно доложено в последующих публикациях нашей лаборатории. В частности, инициатор может оказывать влияние на саморегенерирующие свойства системы и модифицировать поверхность гетерогенного катализатора. Именно на этих моментах сосредоточено обсуждение полученных нами ранее результатов [1, 2].

В качестве индуктора пероксид водорода изучался во многих гетерогенно-каталитических органических реакциях, но в большинстве случаев без использования катализатора. Результаты исследования подобного рода процессов детально изложены в известных монографиях Т.М. Нагиева [3], К.И. Замараева [4] и О.М. Темкина [5].

Одновременное использование пероксида водорода в качестве инициатора совместно с гетерогенным катализатором заявлено нами в 2009 г. [1] при исследовании каталитического дегидрирования метанола в формальдегид на кремнийсодержащем катализаторе. Синергетический эффект, как отмечалось в [2], обязан в общем случае полифункциональному действию пероксида водорода в условиях высокотемпературного гетерогенного катализа: модификатор каталитической поверхности,

инициатор сопряженного процесса и блокиратор кокса.

В результате генерации гидроксильных радикалов диоксид кремния, составляющий основу катализатора, обогащается ОН-группами, что приводит в итоге к изменению кислотности по Льюису с повышением активности и саморегенерирующим свойствам каталитической системы.

Судя по полученным данным, при вводе в систему H_2O_2 происходит ее взаимодействие с гидроксилированной поверхностью катализатора с образованием мобильных поверхностных радикалов, блокирующих образование кокса на поверхности:

$$H_2O_2 + ZOH \rightarrow ZHO_2 + H_2O.$$

Перечень реакций, лежащих в основе механизма, сводится к сочетанию регенерирующего, модифицирующего и инициирующего действия H_2O_2. Однако детальному анализу полученные нами результаты не подвергались. Поэтому в настоящей работе мы сделали попытку оценить вклад инициирующего действия пероксида водорода в каталитический процесс и развить некоторые феноменологические принципы процессов, в которых сочетается ускорение реакции, вызванное одновременным действием катализатора и инициатора.

Первичными реакциями при инициировании являются генерация активных частиц, а также взаимодействие субстрата с инициатором:

$$1a \quad H_2O_2 \rightarrow 2OH^* \rightarrow HO_2^* + H^*$$

$$(ZOH)$$

$$1b \quad H_2O_2 + CH_3OH \leftrightarrow 2H_2O + CH_2O.$$

Образование CO происходит при деструкции формальдегида:

$$CH_2O \leftrightarrow CO + H_2 .$$

А кокс образуется при дальнейшей деструкции метанола через метан, образующийся в незначительных количествах, но достаточных для коксования поверхности в отсутствие окисляющего агента или инициатора регенерации.

Вторичная реакция, представляющая собой целевой маршрут процесса, воспринимает инициирующее действие первичной реакции. Полная стадийная схема механизма реакции в наиболее общем случае для наглядного обсуждения кинетики (табл. 1) приведена ниже:

Стадия 6, включенная в модель механизма регенерации поверхности от кокса, является общей с побочным маршрутом образования метана, количество которого соизмеримо с небалансом по углероду, однако достаточно для коксования поверхности. Накопление коксовых отложений, иллюстрируемое стадией 8, компенсируется быстрой разблокировкой поверхности под воздействием мобильных радикалов HO_2^* в стадии 10. Эти радикалы образуются на стадии 7. При этом в объем выходит небольшое количество монооксида углерода, что сопровождается гидроксилированием поверхности. Равновесная стадия 13 характеризует возможность выхода в объем слабо связанного мобильного гидроксильного радикала OH^*. Повторное столкновение OH^* с активным центром Z, показанное в стадии 11, может давать окисленный центр с выходом атомарного водорода в объем, где при рекомбинации (стадия 12) выделяется небольшое количество водорода. Оставшийся в избытке окисленный центр поверхности восстанавливается в исходный активный центр на стадии 14 с образованием молекулы воды. В итоге процесс протекает стационарно, не требуя смены режимов реакции и регенерации. Наличие на поверхности дополнительно образующихся гидроксилов обеспечивает благоприятное модифицирование катализатора, облегчая протекание целевого маршрута образования формальдегида [6].

Стехиометрический базис итоговых (линейно независимых) маршрутов [7], в соответствии со стадийной схемой, запишется следующим образом:

$$CH_3OH = CH_2O + H_2 ,$$
$$CH_2O = CO + H_2 ,$$
$$CH_3OH + CO = CH_4 + CO_2 .$$

Образующиеся в небольших количествах соизмеримых с небалансом по углероду – кокс, CO и вода, не требуют их учета в материальном балансе и сказываются косвенно только на кинетических особенностях процесса. Поэтому в математическую модель маршрут, отражающий саморегенерацию поверхности, не включен, а служит только лишь для наглядной интерпретации механизма инициирования процесса.

Таблица 1

Стадийная схема механизма превращения метанола

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $CH_3OH + Z \leftrightarrow ZCH_2O + H_2$	1	0	0
2. $ZCH_2O \leftrightarrow Z + CH_2O$	1	–1	0
3. $ZCH_2O \leftrightarrow ZCO + H_2$	0	1	0
4. $ZCO \leftrightarrow CO + Z$	0	1	–1
5. $CH_3OH + ZCO \rightarrow ZCH_4 + CO_2$	0	0	1
6. $ZCH_4 \leftrightarrow Z + CH_4$ (медиатор инициирования)	0	0	1
Модель инициирования регенерации поверхности от коксовых отложений			
1 % H_2O_2 (инициатор регенерации кокса)	$CH_4 + H_2O_2 = CO + 2H_2 + H_2O$		
7. $Z + CH_4 \leftrightarrow ZCH_4$ (медиатор инициирования)	1		
8. $H_2O_2 + Z \rightarrow HO_2^* + ZH$	1		
9. $ZCH_4 \rightarrow \underline{ZC} + 2H_2$	1		
10. $ZO + ZH \rightarrow 2Z + OH^*$	1		
11. $\underline{ZC} + HO_2^* \rightarrow ZOH + CO$	1		
12. $Z + OH^* \leftrightarrow ZO + H^*$	2		
13. $H^* + H^* \rightarrow H_2$	1		
14. $ZOH \leftrightarrow Z + OH^*$	1		
15. $ZO + H_2 \rightarrow Z + H_2O$	1		

Этот дополнительный представлен только для наглядного представления о механизме инициирования.

При выбранных медленных стадиях 1, 3, 5 записываются кинетические уравнения при стационарных условиях протекания процесса:

$$\frac{d[X_2]}{d\tau} = k_1 P_1 - k_{-1}[X_2]P_4 - k_2[X_2] +$$
$$+ k_{-2}P_2 - k_3[X_2] = k_{-3}[X_3]P_4 = 0,$$
$$\frac{d[X_3]}{d\tau} = k_3[X_2] - k_{-3}[X_3]P_4 - k_4[X_3] + k_{-4}P_3 = 0,$$
$$\frac{d[X_5]}{d\tau} = k_5[X_3]P_1 - k_6[X_5] + k_{-6}P_5 = 0,$$

здесь P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 – парциальные давления метанола формальдегида, монооксида углерода, водорода, метана, соответственно.

Концентрации интермедиатов на поверхности обозначены следующим образом:

$$[ZCH_2O] \quad [X_2]$$
$$[ZCO] \quad [X_3]$$
$$[ZCH_4] \quad [X_5].$$

Для решения обратной кинетической задачи достаточно воспользоваться дополнительным условием стационарности, связывающим все концентрации промежуточных поверхностных интермедиатов уравнением материального баланса при установившемся равновесии:

$$[ZCH_2O] + [ZCO] + [ZCH_4] + [Z] = 1.$$

Решение кинетических уравнений для двухмаршрутной модели при выбранных медленных стадиях приводит к уравнениям типа Ленгмюра:

$$w = k_1^* P / 1 + bP_1 ,$$
$$w_{CO} = k_2^* P_1 / 1 + bP_1 ,$$

где w, w_{CO} – скорости превращения метанола и образования монооксида углерода; K_i^* – кажущиеся константы скорости, представляющие собой комбинацию констант скоростей элементарных стадий стадийной схемы; b – адсорбционный коэффициент формальдегида; P, P_1 – парциальные давления в газовой фазе метанола и формальдегида.

Исходя из кинетических данных (при исключении третьего маршрута) при малых степенях заполнения поверхности задача сводится к решению системы кинетических уравнений превращения метанола и образования CO первого порядка по метанолу и формальдегиду:

$$w = k_1^* P ;$$
$$w_{CO} = k_2^* P_1 .$$

Скорость образования целевого продукта в этом случае описывается уравнением

$$| w_{CH_2O} = w - w_{CO} | = k_1^* P - k_2^* P_1 .$$

При умеренных степенях заполнения поверхности в общем случае имеем:

$$\left| w_{CH_2O} = \frac{k_1^* P - k_2^* P_1}{1 + bP_1} \right| .$$

О роли пероксида в механизме процесса дегидрирования метанола в формальдегид можно судить по численному анализу кинетических параметров [2].

Так, для первого маршрута:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/ моль};$$

$$k_{01} = 2{,}1 \cdot 10^{10} \text{ л}\cdot(\text{л кат})^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{кПа}^{-1}.$$

Для второго маршрута:

$$E_2 = 141{,}3 \text{ кДж/моль};$$

$$k_{02} = 4{,}4 \cdot 10^{8} \text{ л}\cdot(\text{л кат})^{-1}\cdot\text{ч}^{-2}\cdot\text{кПа}^{-1}.$$

Вычисление энергии активации пероксида водорода в первичной реакции инициирования процесса не имеет смысла для решения обратной кинетической задачи, поскольку по сравнению с целевым маршрутом, лимитирующим процесс в целом, выход радикалов в объем и на поверхность катализатора происходит значительно быстрее. Это вытекает из термодинамики [8] распада пероксида водорода на гидроксильные радикалы

$$H_2O_2 + CH_3OH = CH_2O + 2H_2O ,$$

$$\Delta H = -262 \text{ кДж/моль}; \Delta G = -404 \text{ кДж/моль};$$

$$K_{eq} = 1{,}55 \cdot 10^{19}.$$

В отсутствие пероксида водорода реакция

$$CH_3OH = CH_2O + H_2$$

затруднена в термодинамическом смысле [8]:

$$\Delta H = 262 \text{ кДж/моль}; \Delta G = -99 \text{ кДж/моль};$$

$$K_{eq} = 2{,}87 \cdot 10^{3}.$$

Акцептирование водорода пероксидом более эффективно, чем в сочетании с метанолом [8]:

$$H_2O_2 + 2H = 2H_2O ,$$

$$\Delta H = -803 \text{ кДж/моль}; \Delta G = -67 \text{ кДж/моль};$$

$$K_{eq} = 1{,}31 \cdot 10^{32}.$$

Образовавшийся на первой стадии разрыва C–H связи водород участвует в активации молекулы инициатора, сначала образуя воду, а затем за счет поляризации происходит расщепление на гидроксильные и пероксидные радикалы.

Само по себе расщепление пероксида водорода на гидроксильные радикалы также термодинамически затруднено [8] в отсутствие восстановительной среды:

$$H_2O_2 = 2HO^{\bullet} ,$$

$$\Delta H = 215 \text{ кДж/моль}; \Delta G = -23 \text{ кДж/моль};$$

$$K_{eq} = 5{,}13.$$

Отметим, что использование пероксида водорода в качестве индуктора в стехиометрических количествах не экономично из-за высокой стоимо-

сти раствора H_2O_2. В этой связи оптимальным, с нашей точки зрения, является проведение процесса в присутствии небольшого количества пероксида водорода, обеспечивая лишь инициирование процесса за счет саморегенерации поверхности и ее модифицирования радикалами, поставляемыми инициатором.

Следует отметить, что феноменология сопряженных химических реакций на сегодняшний день развивается. Большую лепту в ее развитие вложили Т.М. Нагиев, К.И. Замараев и О.Н. Темкин. Каждый из перечисленных авторов создал свою школу и направление в науке. Отличие взглядов К.И. Замараева на феноменологию предмета заключается в том, что он не делает принципиального различия между понятиями инициатор и индуктор. Однако при такой феноменологической классификации сложно разделить кинетические и термодинамические факторы ускорения реакций, возникающие под воздействием катализатора и химического сопряжения и/или инициирования. Действие инициатора сопряжено с каталитическим действием, а действие индуктора осуществляется автономно. В теории Т.М. Нагиева приводится специальный критерий (по Т.М. Нагиеву – детерминанта), позволяющий оценить вклад индукции, отделив его от каталитического действия. С другой стороны, если говорить о функциях инициатора, то они не ограничиваются только "зажиганием" реакции.

При написании механизма реакции мы руководствовались феноменологией Т.М. Нагиева, в соответствие с которой под индуктором понимается вещество, участвующее в первой сопряженной реакции и подаваемое в стехиометрических количествах по отношению к исходному реагенту, превращаемому в целевой (второй реакции). Благодаря индуктору осуществляется работа химического сопряжения.

Под инициатором понимается вещество, которое на два порядка по концентрации ниже концентрации реагента. В отличие от индуктора инициатор способствует не сопряжению, а инициированию процесса, суть которого сводится к зажиганию реакции.

При такой уточненной феноменологии предмета становится вполне очевидным, что возможности инициирования не замыкаются только классическим представлением о химической индукции, а составляют основу химической интерференции, о которой говорится в работах Т.М. Нагиева.

В результате проведенного исследования нами были уточнены теоретические аспекты инициированного химического сопряжения в гетерогенном катализе и на примере реакции превращения метанола в формальдегид показана принципиальная возможность осуществления подобного рода реакций в присутствии пероксида водорода с повышением производительности и непрерывном осуществлении реакции без регенерации.

Практическим достижением является наряду с тем и существенное снижение энергозатрат в связи с доступностью активных центров и поддержания поверхности в более окисленном состоянии по сравнению с обычным дегидрированием. С другой стороны, преимущество этого процесса, защищенное патентом, связано с большей селективностью по целевому продукту. Вклад окислительной составляющей процесса небольшой и отражается только в основном на поддержании поверхности в стационарном состоянии.

Таким образом, сочетание кинетических и термодинамических факторов, вызванных использованием каталитической системы в совокупности с пероксидом водорода, приводит к обнаруженному синергетическому эффекту в реакции дегидрирования метанола в формальдегид. В результате повышаются производительность и селективность, снижается температура процесса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М.** Способ получения формальдегида. Патент РФ 2404959 по заявке № 2009115308/04(020910), C07C 45/00, приор. 23.04.2009.

2. **Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Третьяков К.В.** Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 1. С. 35–39.

3. **Нагиев Т.М.** Химическое сопряжение. М. 1989. с. 216.

4. **Замараев К.И.** Химическая кинетика. Курс лекций. В 3 ч. Ч. 3. / Под ред. А.Г. Окунева. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2003. 90 с.

5. **Темкин О.Н.** Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ "Академкнига", 2008. 918 с.

6. **Усачев Н.Я., Миначев Х.М.** // Нефтехимия. 1993. Т. 35. № 5. С. 387–405.

7. **Снаговский Ю.С.** Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.

8. http: // www.crct.polymtl.ca / fact.

УДК 665.6.504.06

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

С.Л. Давыдова, академик Российской Экологической Академии, д-р химических наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

В статье описаны с экологической точки зрения основные стадии потребления нефти и газов. Представлены основные загрязнители, входящие в состав нефтепродуктов. Показаны особенности загрязнения окружающей среды при использовании углеводородного топлива. А также описаны главные нефтяные провинции.

Ключевые слова: углеводородное топливо, загрязнители, загрязнение окружающей среды.

EFFECT OF HYDROCARBON FUELS ON THE ENVIRONMENT

S.L. Davydova, academician of the Russian Ecological Academy, doctor of chemical sciences, professor of the Institute of Petrochemical Synthesis named A.V. Topchiev RAS

The article describes the main stage of oil and emissions consumption from an environmental point of view. The main pollutants that are part of petroleum products are presented. The features of environmental pollution by using hydrocarbon fuels are shown in the article. Also the main oil province are described.

Keywords: hydrocarbon fuels, pollutants, environmental pollution.

Актуальные вопросы в области использования углеводородных топлив

Уже полвека назад перед человечеством возник ряд проблем глобального характера, связанных с постоянно растущим антропогенным воздействием на природу. Среди наиболее реальных опасностей для жизни и здоровья людей оказались, в первую очередь: снижение запасов пресной воды, резкое повышение содержания в почве и воде разнообразных токсичных соединений; увеличились и вредные выбросы в атмосферу, и уровень радиации.

Известную экологическую опасность представляют также многие процессы, имеющие прямое отношение к нефтепродуктам. Действительно, начиная от разведки и добычи нефти и газа и кончая использованием готовых нефтепродуктов, все они приводят к загрязнению окружающей среды. Следовательно, воздействию на здоровье людей, на что ранее обращали не слишком большое внимание.

Загрязнение окружающей среды, с одной стороны, и довольно быстрое истощение природных ресурсов – с другой, могли бы привести к мировому кризису всего человечества, наступление такого кризиса можно было бы ожидать около середины XXI столетия. Падение качества жизни может быть вызвано главным образом истощением природных ресурсов (в том числе энергетических) и тотальным загрязнением среды (в том числе химическими веществами). Напротив, подъем качества жизни может быть обусловлен последующим развитием общества, использующего уже более экологически чистые источники энергии (в частности, так называемые возобновляемые, – энергию солнца, ветра, воды), равно как и серьезным вниманием к условиям получения и использования топлива.

Уже давно расход нефти во всем мире происходит с ускорением, так что в определенный период времени нефти может быть потреблено столько, сколько ее еще осталось в месторождениях [1]. Касаясь проблем потребления нефти и ее продуктов в России, следует сказать, что по известным причинам в начале текущего века произошло падение нефтедобычи. Что касается запасов природного газа, то они, хотя и значительно больше, чем запасы нефти, но тоже ограничены.

Итак, две основные опасности — истощение основных природных источников энергии и загрязнение самой природы нашей планеты – поставили перед человечеством глобальную проблему выживания и потребовали четкого понимания многооб-

разия факторов взаимодействия в экосистеме Земли.

К основным стадиям потребления нефти и газа, как известно, относятся следующие: разведка месторождений; добыча, транспорт и хранение, затем нефтепереработка, использование нефти и газов и утилизация образующихся отходов. Перечислим особенности приведенных стадий с экологической точки зрения.

Разведка нефтяных месторождений. Давно известно, что при бурении скважин происходит загрязнение почвы и воды буровыми шламами, содержащими углеводороды и соли тяжелых металлов. Хотя в настоящее время в РФ разведка новых месторождений и сократилась, ущерб, наносимый ею природе, еще значителен. Так, например, в Западной Сибири, при существовавших ранее объемах бурения, скопилось много неликвидированных котлованов, представляющих экологическую опасность.

Добыча нефти и газа. Среди всех видов химических загрязнений, сопровождающих эксплуатацию месторождений, наибольшую опасность представляют выбросы в атмосферу нефтяных углеводородов и сброс сточных вод на почву. Есть и еще такой вид загрязнения, как разлив нефти на поверхности почвы при ее добыче. А это сопряжено с негативными явлениями, приводящими к разрушению самой почвы. К ним относятся нарушение почвенно-растительного покрова, эрозия почвы, термокарст (просадка земли), опустынивание и связанное со всем перечисленным уменьшение численности животных.

Транспорт и хранение нефти и газа. Большую опасность представляют аварии при перевозке нефти по морю в танкерах или при разрыве трубопроводов на суше. Последний вид аварий особенно характерен для нашей страны, имеющей трубопроводы протяженностью в 200 тыс. км магистрального и 350 тыс. км промыслового типа. Только за последние годы в России произошло около 60 тыс. разрывов трубопроводов. Понятно, что разрыв трубопроводов имеет следствием потерю продуктов и "замазученность" территорий. Причины разрывов трубопроводов самые разные: коррозия металла (внутренняя – 85 %, внешняя – 5 %), заводской брак в трубах, дефекты при строительно-монтажных работах. В последние годы возросла агрессивность перекачиваемых по трубопроводам водно-нефтяных эмульсий, разная по видам и степени их воздействия. Зарубежные компании разработали и внедрили многослойные антикоррозийные защитные покрытия для трубопроводов и хранилищ на основе полимеров, отечественные предприятия крайне медленно перенимают этот полезный опыт. Огромный ущерб природе наносят разливы нефти на поверхности морей и океанов, как это случилось в Мексиканском заливе в 2010 г. Этот разлив был связан с погрузочно-разгрузочными работами и с авариями танкеров и морских платформ Бритишпетролеум.

Нефтепереработка. По интенсивности своего воздействия на природу нефтепереработка не отстает от нефтедобычи. Вот данные, характеризующие общую ситуацию в нефтеперерабатывающей промышленности России. В составе вредных выбросов в атмосферу (доля суммарного выброса) присутствуют углеводороды, и в первую очередь C_nH_{2n}, оксиды серы – 16 %; оксиды азота и оксиды углерода – единицы %. Достаточно сказать, что концентрация вредных веществ в воде и в воздухе вблизи нефтеперерабатывающих заводов превышает предельно допустимую концентрацию в десятки раз [2].

Сброс сточных вод с нефтехимических предприятий, естественно, предусматривается в пруды-накопители, откуда образующийся нефтешлам должен закачиваться в подземные хранилища. Но эти хранилища практически заполнены, а общий объем нефтешламов может составлять сотни и тысячи млн т. В связи с недостаточной герметизацией хранилищ нефтешлам может постоянно попадать в грунтовые воды и в почву.

Использование нефтепродуктов. При использовании разнообразных нефтепродуктов наибольший ущерб окружающей среде наносится предприятиями США, Японии, Западной Европы и России. Однако еще большую опасность для здоровья людей представляют не сами объекты нефтехимической промышленности или атомные станции, а выхлопные газы автомобилей [3]. Ситуация усугубляется при использовании бензина, с антидетонационной добавкой, тетраэтилсвинец $Pb\ (C_2H_5)_4$. Он оказывает необратимое и тяжелое воздействие на нервную систему человека.

Утилизация отходов. Одной из актуальнейших является именно эта проблема и в нефтехимической промышленности, и при использовании нефтепродуктов [4]. Несмотря на огромные затраты на утилизацию отходов, во многих странах все еще отсутствуют оптимальные способы такой утилизации. Причина в том, что безотходных технологий, как известно, вообще не существует – даже при практически полном исключении вредных выбросов (в атмосферу или в воду). Основная масса токсичных компонентов остается в виде твердых,

пастообразных, полужидких отходов на территории самого предприятия.

К методам, применяемым в настоящее время в процессах утилизации таких отходов, следует отнести: сжигание, разложение (крекинг или пиролиз) и обработку перегретым водяным паром. Известно и использование физических методов воздействия: действие магнитными или акустическими полями, различные виды облучений, обработка абсорбентами и использование методов разделения (фильтры, мембраны), биологические способы. Однако каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и ограничения. Поэтому на производстве приходится использовать их комбинации [5].

С чисто экономической точки зрения (без учета экологического фактора) переработка отходов с целью получения ценных нефтепродуктов в настоящее время еще малорентабельна, например, при утилизации или регенерации отработанных смазочных масел. Свой вклад в загрязнение биосферы вносят и металлосодержащие соединения, связанные с использованием нефтепродуктов. В первую очередь – это ванадий V и никель Ni как основные металлы тяжелых нефтяных остатков, а также свинец, выбрасываемый при сжигании освинцованного бензина.

Для обнаружения в воздухе, воде, почве токсичных химических соединений и их метаболитов используется весь арсенал современных аналитических методов. Здесь следует выделить хроматографический и спектрометрический методы. Газожидкостная хроматография, благодаря высокой разрешающей способности и гибкости (вследствие применения различных детекторов), остается наиболее широко распространенным способом анализа. Высокоэффективная жидкостная хроматография особенно перспективна для анализа сравнительно низколетучих органических соединений. Хромато-масс-спектрометрия является эффективным методом для идентификации органических веществ неизвестного состава и строения. Для определения металлов используют атомно-абсорбционную спектрофотометрию и нейтронно-активационный анализ [6].

Кроме того, в странах, использующих в качестве котельного топлива мазут, решение экологической проблемы заключается в разработке высокоэффективных процессов очистки тяжелого нефтяного сырья от примесей серы и металлов ванадия и никеля, т.е. в разработке процессов обессеривания и деметаллизации. Остро стоит эта проблема и в России, особенно при переработке наших высокосернистых и тяжелых высоковязких видов нефти.

К настоящему времени в промышленно развитых странах, в связи с усилением экологического контроля, были пересмотрены и понижены нормы содержания в автомобильных топливах ароматических соединений. Такое положение привело к необходимости разработки и применения новых эффективных антидетонационных добавок, не включающих эти ароматические углеводороды. Помимо специальных процессов синтеза таких присадок (метил-третбутилового эфира, гидрокси-производных ферроцена и др.), эта ситуация влечет за собой уменьшение роли процессов реформинга и повышение роли процессов изомеризации и алкилирования.

Нефтепродукты в среде обитания человека

Итак, главными источниками загрязнения на планете являются тепловые электростанции, металлургические и химические предприятия, котельные установки, потребляющие более 70 % ежегодно добываемого твердого и жидкого топлива, а также автотранспорт. Они-то и дают основной объем вредных веществ "пирогенного" происхождения.

Каждый десятый город России имеет высокий уровень загрязнения всех природных сфер. В этих городах, в общей сложности, проживает более 50 млн чел. Практически все города с населением более миллиона человек, в том числе Санкт-Петербург и Москва, должны быть отнесены к I категории – "наиболее высокое" и ко II категории – "очень высокое" экологического неблагополучия. Как правило, это крупные промышленные центры с высоко опасными в экологическом отношении отраслями – химической и нефтехимической. Предприятия нефтяной отрасли загрязняют окружающую среду множеством других веществ разной токсикологической значимости. В составе загрязнителей, помимо собственных (природных) углеводородов и продуктов их переработки, содержатся еще и катализаторы, ингибиторы, щелочи и кислоты, еще и вещества от химических превращений самой нефти и нефтепродуктов.

Рассмотрим разные группы соединений.

Углеводороды. Токсичность нефтепродуктов и выделяющихся газов определяется сочетанием углеводородов, входящих в их состав. Тяжелые бензины являются более вредными по сравнению с легкими, и токсичность смеси углеводородов выше токсичности отдельных компонентов смеси. Значительно возрастает токсичность нефтепродуктов при переработке видов сернистой нефти, и наиболее вредной при переработке является комбинация

углеводорода и сероводорода. Такое воздействие проявляется быстрее, чем при изолированном их действии. Действие на организм углеводородов в сочетании с сероводородом многообразно. Прежде всего страдает центральная нервная система, поражается мозг как высший центр вегетативной нервной системы человека. Углеводороды влияют и на сердечно-сосудистую систему, а также на гематологические показатели (снижается содержание гемоглобина и эритроцитов). Возможны поражение печени, нарушения в эндокринном аппарате организма. Действие паров сырой нефти зависит от ее состава, и нефть, бедная ароматическими углеводородами, приближается к бензинам. Пары сырой нефти малотоксичны, большее воздействие оказывает соприкосновение кожи человека с жидкой нефтью (дерматиты и экземы).

Бензин поступает через дыхательные пути или всасывается в кровь из желудочно-кишечного тракта (через кожу слабо). В основе действия бензина на организм лежит его способность растворять жиры и липоиды. Бензин поражает центральную нервную систему и кожные покровы, может вызывать острые и хронические отравления, иногда со смертельным исходом. Все виды бензина обладают более или менее выраженным действием на сердечно-сосудистую систему и на процессы обмена. Известно, что кора головного мозга влияет на деятельность всех органов и организма в целом, обеспечивая процесс приспособления его к условиям окружающей среды, а также тесное взаимодействие органов чувств. Раздражение рецепторов обонятельного анализатора вызывает возбуждение в коре головного мозга, которое, распространяясь, вовлекает в процесс органы зрения и слуха. При остром отравлении бензином состояние напоминает алкогольное опьянение. Острые отравления проявляются при концентрации паров бензина в воздухе 0,005...0,010 мг/м^3, при концентрации 0,040 мг/м^3 почти мгновенно наступает смерть. В результате частых повторных отравлений парами бензина развиваются острые нервные расстройства. Правда, при многократных воздействиях небольших количеств формируется привыкание, что связано с понижением чувствительности. Общее действие керосина сходно с бензином, но раздражающее действие его паров на слизистые выражено сильнее. По токсичным концентрациям пары керосина тоже близки к парам бензина и тоже действуют на кожу, вызывая дерматиты и экземы.

Предельные углеводороды химически наиболее инертны, но являются сильнейшими наркотиками. С увеличением числа атомов углерода сила наркотического действия растет, но ослабляется ничтожной растворимостью в воде и крови. Характерна неустойчивость реакций центральной нервной системы, возникающих под влиянием паров некоторых таких углеводородов. Это проявляется не только при высоких, но и при низких (пороговых) концентрациях. Контакт вызывает покраснение, зуд, пигментацию кожи. Присутствие сероводорода и повышенная температура усиливают токсичность.

Природный газ обычно рассматривается как безвредный, но действие его идентично влиянию предельных углеводородов. Главная опасность связана с удушьем при недостатке кислорода, а это может происходить при большом содержании метана CH_4 в воздухе, когда парциальное давление и удельное содержание кислорода резко уменьшаются. Природные газы, содержащие H_2S, очень токсичны. Известно большое число молниеносных отравлений этими газовыми смесями. Освобожденный от сероводорода природный газ при концентрации в воздухе 20 % не дает токсического эффекта.

Оксид углерода CO – бесцветный газ без вкуса и запаха, плотность его 0,967, коэффициент растворения в крови человека 0,1709. Токсичность оксида углерода для человека связана с тем, что он обладает высокой способностью вступать в реакцию с гемоглобином крови, образуя карбоксигемоглобин, не способный транспортировать кислород из легких к потребляющим тканям. Наступает аноксемия, отражающаяся, прежде всего, на центральной нервной системе, усиливается атеросклеротический процесс.

Диоксид углерода CO_2 – бесцветный, тяжелый, мало реакционноспособный газ. При умеренных температурах обладает слегка кисловатым запахом и вкусом. При содержании в воздухе до 1 % не оказывает токсичного действия, при 4–5 % раздражает органы дыхания, а при 10 % вызывает сильное отравление. Углекислый газ оказывает наркотическое действие на человека и может изменять его поведение (походку, реакцию зрачков и др.). В воздухе, выдыхаемом человеком, содержится примерно 0,04 % CO_2. ПДК CO_2 в воздухе составляет 1 %. В относительно малых количествах стимулирует дыхательный центр, в больших его угнетает и вызывает повышение адреналина в крови. Привыкание людей к CO_2 признается возможным.

Сероводород H_2S – бесцветный газ с неприятным запахом, ощущаемым даже при незначительных концентрациях (1:1 000 000), но прямой пропорциональности между его концентрацией и ин-

тенсивностью запаха не наблюдается. Сероводород вообще является наиболее токсичным ингредиентом в составе атмосферы при добыче и переработке высокосернистых видов нефти. Плотность H_2S по отношению к воздуху составляет 1,912. Ввиду этого он скапливается в низких местах (ямах, колодцах, траншеях), легко растворяется в воде, потом переходит из растворенного в свободное состояние.

В организм сероводород поступает главным образом через органы дыхания и в небольших количествах через кожу и желудок, и при вдыхании задерживается в верхних дыхательных путях. При соприкосновении с влажной поверхностью слизистых сероводород реагирует с щелочами, образуя сульфид натрия, оказывающий прижигающее действие. Можно считать установленным, что в основе токсикодинамики сероводорода лежат три процесса: действие на центральную нервную систему, на окислительные процессы и на кровь. В небольших количествах сероводород угнетает центральную нервную систему. В умеренных количествах он ее возбуждает, а в больших количествах вызывает паралич, в частности, дыхательного и сосудистого центров (изменения эти во многих случаях функциональны и обратимы). Сероводород оказывает токсичное действие на механизмы окислительных процессов, снижая способность крови насыщаться кислородом.

При хроническом отравлении сероводородом способность гемоглобина поглощать кислород снижается до 80...85 %, а при остром – до 15 %. Действие сероводорода на кровь происходит в две фазы: вначале количество эритроцитов повышается, затем падает, снижается содержание гемоглобина, повышается свертываемость и вязкость крови. Окисление сероводорода в крови происходит очень быстро, и до 99 % сероводорода удаляется из организма в течение 3...5 мин. Поэтому его обнаруживают в крови лишь в том случае, если скорость поступления H_2S равна скорости окисления или превышает последнюю.

Подчеркнем еще раз, что сероводород – высокотоксичный яд. При концентрации свыше 1000 мг/м^3 отравление наступает молниеносно; при концентрации 140...150 мг/м^3 и действии в течение нескольких часов наблюдается раздражение слизистых. После перенесенного острого отравления часто отмечаются заболевания пневмонией, отек легких, менингит и энцефалит. Привыкания к сероводороду не наступает. Наоборот, наблюдается повышение чувствительности, и после перенесенных легких отравлений новые становятся возможны при меньших концентрациях его в воздухе.

При добыче и переработке нефти он действует не изолированно, а в сочетании с различными углеводородами, и при одновременном комбинированном воздействии веществ может изменяться сам характер токсического действия. Иногда суммарный эффект комбинированного действия смеси из отдельных компонентов превосходит сумму действия этих компонентов в отдельности (синергическое действие).

Меркаптаны RSH. Это высокотоксичные серорганические соединения, которые образуются при термическом воздействии на серосодержащую нефть. Меркаптаны обнаруживаются в воздухе нефте- и газопромысловых перерабатывающих заводов в меньших концентрациях, чем сероводород. Меркаптаны, особенно низкомолекулярные, обладают ярко выраженным специфическим запахом. Благодаря этому они могут быть обнаружены в воздухе при концентрации до $2 \cdot 10^{-9}$ мг/м^3. По этой причине их используют для одорирования природного газа.

Диоксид серы SO_2. Бесцветный газ с резким запахом раздражает дыхательные пути, образуя на их влажной поверхности серную и сернистую кислоты. Он оказывает общее токсическое действие, нарушает углеводородный и белковый обмен. Порог раздражающего действия диоксида серы находится на уровне 20 мг/м^3, острое токсическое действие оказывают более высокие концентрации (выше порога раздражения). При концентрации 20–60 мг/м^3 SO_2 раздражает слизистые дыхательных путей и глаз (чихание, кашель); при 120 мг/м^3 вызывает одышку, синюшность, человек переносит эту концентрацию только в течение 3 мин. При воздействии в течение одной минуты в концентрации 300 мг/м^3 человек теряет сознание. Доказана зависимость частоты острых респираторных заболеваний, хронических заболеваний легких у взрослых и детей от загрязнения диоксидом серы атмосферного воздуха.

Порог рефлекторного действия на функциональное состояние коры головного мозга лежит на уровне 0,6 мг/м^3. При изучении порога запаха SO_2 для человека оказалось, что большинство лиц ощущают запах газа при концентрации 2,6 мг/м^3, а наиболее чувствительные лица даже при 1,6 мг/м^3. Таким образом, ПДК лежит ниже порога ощущения запаха, а также рефлекторного влияния на дыхание и функциональное состояние коры головного мозга. При одновременном присутствии в воз-

духе SO_2 и SO_3 ПДК обоих веществ соответственно снижается. Токсичность SO_2 резко возрастает и при одновременном действии SO_2 и CO. При высокой концентрации сернистого ангидрида в воздухе, равной 260 мг/м^3, хвойные деревья погибают в течение нескольких часов; при 5,2–26,0 мг/м^3 наблюдается острое отравление хвойных и лиственных пород, а при 1,82–5,2 мг/м^3 происходит хроническое отравление всех растений.

Оксид азота NO. Малоактивный в химическом отношении бесцветный газ, лишенный запаха и плохо растворимый в воде, быстро окисляемый в двуокись азота. Скорость окисления зависит от температуры окружающей среды, атмосферного давления и концентрации NO. Оксид азота – яд крови, он блокирует гемоглобин, оказывает прямое действие на центральную нервную систему.

Диоксид азота NO_2. Красно-бурый газ с удушливым запахом, легко сжижается при 21,15 °С в красно-бурую жидкость. При температуре >140 °С начинает распадаться на NO и O_2, а при температуре 600 °С распадается полностью. Диоксид азота вызывает серьезные повреждения, воздействуя непосредственно на дыхательные ткани и препятствуя правильной работе легких. При работе в течение 3–5 лет в среде с концентрацией NO_2 0,8–5,0 мг/м^3 развиваются хронические бронхиты, эмфизема легких, астма. Наиболее серьезным последствием воздействия NO_2 является снижение сопротивляемости человеческого организма к легочным заболеваниям.

Повышение концентрации оксидов азота в воздухе воздействует не только на людей, но и на растительный мир. Все более угрожающие масштабы принимает воздействие на окружающую среду кислотных дождей, представляющих собой слабые растворы азотистой и азотной кислот, образующихся при взаимодействии оксидов азота с атмосферной влагой. Под действием кислотных дождей происходит закисление почв, обеднение их питательными элементами. Это снижает продуктивность сельскохозяйственных культур, увеличивает кислотность вод поверхностных водоемов. От кислотных дождей происходит деградация и полная гибель лесных массивов.

Бенз(а)пирен $C_{20}H_{12}$. Наиболее распространенный в окружающей среде из канцерогенных полиароматических (ПАУ) углеводородов; под ПАУ понимают, как правило, соединения с числом конденсированных колец от двух до шести, с молекулярной массой от 128 до 278. Бенз(а)пирен выделен в качестве индикатора для всей группы ПАУ, и для него в стране утверждены жесткие ПДК.

Условием образования этих соединений является высокая температура (800...1000 °С). На животных была выявлена количественная зависимость индуцированных опухолей легких от введенной дозы бенз(а)пирена: основные типы опухолей легких, особенно часто встречающиеся в патологии человека – плоскоклеточный рак, недифференцированный рак типа мелкоклеточного, аденокарцинома и комбинированные опухоли, а также саркомы. По мере снижения дозы канцерогена процент животных с опухолями снижается.

Таким образом, основными загрязнителями атмосферного воздуха рассматриваемых предприятий являются:

компоненты нефти и природного газа – углеводороды, сероводород, диоксид углерода, меркаптаны, сера – выделяющиеся в воздушный бассейн при утечках через неплотности при добыче, переработке и транспортировке;

оксиды углерода, оксиды азота, оксиды серы, пары воды, образующиеся при эксплуатации использующего топливо оборудования;

серная пыль, образующая при получении из природного газа, богатого сероводородом, элементную серу:

сажа, поступающая в атмосферу от заводов по производству техуглеродов;

токсичные химические реагенты, используемые при бурении, добыче, транспорте и на разных стадиях подготовки и переработки газа (буровые шламы, глинистые растворы, метанол, диэтиленгликоль и др.).

По характеру действия на человека промышленные яды разделены на следующие группы:

нервные:

тяжелые углеводороды, сероводород, метанол, меркаптаны, тетраэтилсвинец;

раздражающие:

оксиды азота, оксид серы, аммиак;

кровяные:

оксид углерода (образует стойкий карбокси-гемоглобин, вызывающий кислородное голодание органов);

удушающие:

метан и пропан (опасны при максимальных залповых утечках предельных углеводородов), азот, инертные газы (уменьшают содержание и парциальное давление кислорода в воздухе); человек погибает при содержании в атмосфере 16 % кислорода и парциальном давлении 115 мм рт. ст. от кислородной недостаточности.

Из всех перечисленных вредных веществ сероводород, диоксид серы, меркаптаны являются наибо-

лее распространенными в природных газах. Они могут выделяться буквально во всех стадиях технологического процесса, что определяет их очень высокую опасность.

Ядовитыми компонентами нефти и газа являются меркаптаны, оксиды азота, сероводород; умеренно опасными – метанол, диоксид серы и малоопасными – оксиды углерода и все предельные углеводороды. Чрезвычайно опасными являются бенз(а)пирен, тетра-этилсвинец и металлы видов нефти (V, Ni и др.). Перечисленные выше токсиканты нефтяного происхождения могут выделяться на всех стадиях технологического процесса, в том числе и в смеси, представляя серьезнейшую опасность для здоровья человека и природы. Для их анализа в нефтегазовом производстве используются самые современные методы аналитической химии [6].

Особенности загрязнения окружающей среды при использовании углеводородного топлива

Нефть – "черное золото мира" 1. Еще древним народам были известны ее горючие свойства. С середины позапрошлого века она становится не только сырьем для керосиновых ламп, но уже используется как топливо и смазочное масло. В наши дни о ценности "черного золота" можно судить по той борьбе, которая ведется в мире за право обладания им. Нефть, тысячелетиями скрытая под толщей земли и лишь в некоторых местах выходящая на поверхность, не приносила вреда природе, но человек извлек ее из недр и интенсивно использует для своих целей. Считают, что нефть, приносящая пользу и комфорт человеку, может поставить под вопрос само существование человечества.

По оценкам специалистов, разведанных запасов нефти хватит лишь до середины текущего века – правда, без учета запасов на шельфе Мирового океана. Но ведь уже сейчас из-за разливов нефти на суше и пожаров на танкерах, флору и фауну в некоторых районах уже не удается восстановить. Следовательно, дальнейшие разработки месторождений и использование нефте- и газопродуктов могут привести к еще большим последствиям. Возникает кардинальный вопрос: отказаться от добычи нефти и тех удобств, что она приносит, или научиться получать желаемое, не нанося вред окружающей среде и самому человеку?

Загрязнение – это привнесение в окружающую среду или возникновение в ней новых, обычно нехарактерных для нее физических, химических, информационных или биологических агентов, или превышение на данное время многолетнего уровня (в пределах крайних колебаний) концентрации агентов в этой среде, приводящее к негативным последствиям. Загрязнение ведет к увеличению общей концентрации физических, химических, информационных и биологических агентов наблюдавшегося ранее количества. В наиболее общем виде:

загрязнение – это то, что находится не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы. Это выводит экосистемы из состояния равновесия, отличается от обычно наблюдаемой нормы и от уровня, желательного для человека.

Загрязнение может быть вызвано любым агентом, в том числе даже самым "чистым". Например, лишняя по отношению к природной норме вода в экосистеме суши будет загрязнителем. Загрязнение может возникать и в результате естественных причин (природное), и под влиянием деятельности человека (антропогенное). Последнее обычно и имеется в виду при обсуждении проблем загрязнения. Уровень загрязнения контролируется величинами ПДК и другими нормативами.

Загрязнение бывает: антропогенное, локальное, глобальное, фоново-биосферное.

Оно делится на естественное, катастрофическое, физическое, механическое, микробиологическое и т.д.

Есть такой вид загрязнения, как загрязнение гидросферы, т.е. поступление в гидросферу загрязнителей в количествах и концентрациях, способных нарушить нормальные условия для значительных по размерам водных объектов – водохранилищ (и других искусственных водоемов), рек, озер, океанов и морей, грунтовых и подземных вод.

Загрязнение населенных мест – это поступление в атмосферный воздух, воду и почву биологических, физических и химических агентов, неблагоприятно изменяющих характеристики данного места. Наибольшую роль в загрязнении населенных мест играют теплоэнергетика, химическая, нефтехимическая и металлургическая отрасли промышленности, а также транспорт. Загрязненность населенных мест приводит к резкому увеличению заболеваемости населения. Она может проявляться в виде смога – смеси дыма, тумана и пыли. Интенсивный смог летом 2002 г. и летом 2010 г. в Москве и области вызывал удушье, приступы бронхиальной астмы, аллергические реакции, раздражение глаз, гибель растений и животных.

Рассмотрим топливно-энергетический комплекс в целом. Начинаем с нефтегазодобывающей промышленности. Добыча нефти у нас за последние десятилетия снижалась, объем утилизации попутного газа не превышал 80 %. Ежегодно сжига-

лось в факелах около 10 млн м^3 газа. Только к концу прошлого века объем вредных выбросов в атмосферный воздух составил 2 млн т, из которых половина – углеводороды, треть – оксид углерода и около 2 % – твердых веществ. Предприятия отрасли ежегодно посылали в атмосферу загрязняющих веществ до 10 % валового выброса (в целом по РФ).

Увеличились водопотребление и количество загрязненных сточных вод на единицу добычи нефти; в поверхностные водоемы к концу прошлого века сбрасывали миллионы м^3 таких вод. Дополнительный ущерб окружающей среде нанесли аварии на буровых установках и на платформах в море, а также на магистральных газо- и нефтепроводах. Это типичные причины загрязнения нефтью поверхностных вод (например, у побережья США в Мексиканском заливе в 2010 г.). Велики были и объемы нарушенных земель, причем рекультивирован потом был лишь незначительный процент.

Отметим, что в XXI в. нефтяные компании стали уделять больше внимания строительству предприятий, производящих трубы с высокими антикоррозионными свойствами – таким образом проводится работа по обеспечению большей безопасности при эксплуатации магистральных трубопроводов. На объектах отрасли создаются специальные подразделения, оснащенные высокоэффективной техникой для борьбы с аварийными разливами нефти. Очистка территорий, загрязненных нефтепродуктами, производится теперь с применением различных биопрепаратов и микрофлоры.

Большое число техногенных чрезвычайных ситуаций, чреватых опасными экологическими последствиями, возникают в результате аварий, связанных с выбросом нефтепродуктов. Так, в первой декаде XXI в. техногенные чрезвычайные ситуации с экологическими последствиями были (в %): на магистральных трубопроводах ~20 %, на железнодорожном транспорте ~30 %, 10 % были связаны со взрывом метана на угольных шахтах, 5 % – с выбросами пропана на грузовом транспорте. В черте наших городов Москвы, Санкт-Петербурга, Волгограда, Саратова, Перми, Екатеринбурга и других в результате сходов и столкновений составов в окружающую среду попало более тысячи типов нефтепродуктов и сжиженных газов. Сегодня как никогда стала необходимой объективная информация по поводу крупных экологических аварий при добыче, транспортировке, переработке нефти [3, 7].

Так, из усредненной картины объема аварийной информации (рис. 1) становится очевидным факт изменения ее объема в зависимости от размера аварийного и конечного результата при переходе от локальной и национальной к международной статистике. Согласно "Типам химического риска" по Д. Моргану, использование нефтепродуктов как топлива является риском невидимым и неконтролируемым, а их добыча, хранение и транспортировка – неконтролируемым обществом, однако вполне видимым риском [2].

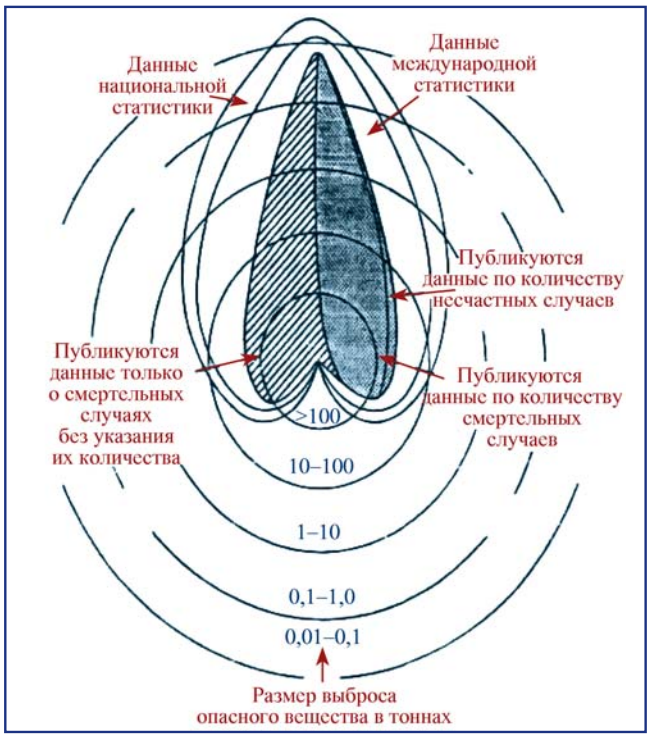


Рис. 1. *Уменьшение усредненной информации*

Несколько особняком стоят риски и экологические проблемы в военной деятельности, связанной с потреблением нефти и нефтепродуктов вооруженными силами. Армия и военно-морской флот сосредоточили огромное количество техники и вооружения: они используют разные виды топлива, что не может не влиять на среду обитания человека. Вооруженные силы анализируют, какой высокой ценой дается обороноспособность. Но ущерб природе можно снизить, ведь вместе с обществом меняются и его военные силы. Известно о керосиновых озерах, образовавшихся под военными аэродромами; о ржавеющих у причалов ВМФ подводных лодках; о военных базах, сливающих в реки неочищенные от топлива стоки; о загрязненных углеводородным топливом землях вокруг космодромов. Появились открытые публикации, пособия и даже учебники по "Военной экологии" [9].

По заключению специалистов, основная часть техногенных воздействий в аварийных ситуациях отраслей нефтехимического комплекса – это низ-

кое качество проведения строительных работ, недостаточный учет природных условий при проектировании (например, из-за наличия оползней, плывунов, пустот); стихийные бедствия, не зависящие от качества объекта, и, конечно, неправильная эксплуатация готового объекта [9].

С позиции снижения экологической безопасности в области промышленности особенно необходимо накапливать дальнейшую информацию об экологических ущербах, количественно оценивать, классифицировать и нормировать техногенные и антропогенные воздействия. Это позволит для создаваемых новых объектов прогнозировать возможные экологические последствия, предотвращать заранее аварии и рекомендовать соответствующие меры.

Предприятия отраслей нефтегазового энергетического комплекса, вступая в непосредственный контакт с природой, оказывают значительное техногенное воздействие на окружающую среду. Его можно подразделить на два вида – в аварийный период и в период нормальной эксплуатации. Следует отметить, что воздействие в период нормальной эксплуатации также делится на две группы воздействия – случайные воздействия и непрогнозируемые события, т.е. природные катастрофы, аварии, не зависящие от собственно объекта. По степени проявления выделяются следующие техногенные воздействия:

- глобальные, оказывающие воздействие на природные и климатические условия планеты в целом (потепление климата, исчезновение видов животных и растений, необратимые изменения среды в пределах материков);
- региональные воздействия в пределах отдельных территорий (нарушение почвы, лесов вдоль трасс трубопроводов, изменение всей природной среды вокруг месторождений нефти и газа);
- локальные, имеющие местный характер (засоренность, оползни, нарушение вечной мерзлоты и др.).

На всем технологическом пути нефти или газа от добычи до потребления готовой продукции используется вода, большая часть которой затем превращается в загрязненные сточные воды. По правилам защиты окружающей среды они не могут сбрасываться без предварительной очистки. Нефтяные пластовые воды, выкачиваемые с нефтью из скважин, отделяются от нефти частично на нефтесборных пунктах путем гравитационного отстаивания. Объем пластовых вод в нефти по мере разработки месторождения увеличивается от единиц до десятков процентов. В пластовых водах содержится нефть (в среднем 3000 мг/л), твердые механические примеси в виде песчаных и глинистых взвесей и парафин (до 300 мг/л), нефтяные кислоты, а также ионы железа.

Перед транспортировкой к потребителю нефть подвергается предварительной подготовке с целью ее обезвоживания и обессоливания, а также удаления попутных газов C_1, C_2, C_3 и других ценных веществ. В результате образуются так называемые технологические сточные воды нефтепромысла. Кроме пластовых и технологических сточных вод на нефтепромыслах имеются атмосферные сточные воды, которые тоже содержат нефтяные продукты, твердые примеси, соли с поверхности земли и промплощадок. Количество сточных вод нефтепромысла определяется количеством пластовых вод и зависит от обводненности сырой нефти. Усредненный сток сточных вод на 1 т добываемой нефти (до стадии обезвоживания и обессоливания перед транспортировкой) составляет порядка 0,3 $м^3$.

Сточные воды нефтепромыслов используются для поддержания давления в продуктовых слоях с целью повышения нефтеотдачи, поэтому перед закачкой в скважины они проходят очистку от эмульгированной нефти. По требованиям охраны окружающей среды сброс очищенных сточных вод нефтепромыслов в открытые водоемы вообще не допускается, так как в этих водах содержится большое количество токсичных компонентов. В исключительных случаях, когда загрязненные сточные воды не могут быть использованы для закачки в продуктовые пласты или когда для скважин этого не требуется, их можно закачивать даже в глубокие горизонты.

В зависимости от состава исходной нефти, глубины ее дальнейшей переработки, от применяемых при переработке катализаторов и от типа получаемых из нее продуктов нефтеперерабатывающие заводы относят к одному из пяти типов:

топливный с неглубокой переработкой нефти, где выпускаются бензины, авиационный керосин, мазут, битум, дизельное топливо и ароматические углеводороды (бензол, ксилол и др.);

топливный с глубокой переработкой нефти, где выпускается та же продукция, что и на заводах первого профиля, но где значительная часть мазута направляется на процессы термической переработки (крекинг, коксование, алкилирование и т.д.) для получения высококачественных бензинов, нефтяного кокса и др.;

топливо-масляный с глубокой переработкой нефти: продукция заводов этого профиля такая же, как и вышеперечисленных, но на них имеются установки для получения разных технических масел;

топливно-масляный с неглубокой переработкой нефти, где товарные продукты такие же, как и у заводов первого профиля, но на них имеются установки и для получения технических масел;

топливно-нефтехимический с глубокой переработкой нефти с получением нефтехимических продуктов типа полиэтилена, полипропилена, бутиловых спиртов и др.

Подчеркнем, что многие наши заводы сбрасывают в больших количествах сточные воды, загрязненные различными токсикантами, прямо в окружающую среду, что наибольшее количество сточных вод образуется при подготовке нефти путем ее обезвоживания и обессоливания на электрообессоливающих установках, при щелочной очистке нефтепродуктов от предельных углеводородов и смолистых веществ, при гидроочистке дизельного топлива или при производстве битума.

К сточным водам технологических установок также присоединяются сточные воды от дренажных устройств, насосов, сальников, смыва с полов, от промывочных и пропаривающих станций. Примерные концентрации загрязняющих веществ в сточных водах технологических установок этого профиля таковы: при переработке сернистой нефти, а также при очистке нефтепродуктов щелочью на некоторых установках образуются дополнительно высококонцентрированные и токсичные сернисто-щелочные воды, содержащие до 4000 мг/л нефтепродуктов, 2500–3000 мг/л сульфидов и сульфогидратов, 12 000–15 000 мг/л щелочи, 8000 мг/л фенолов.

После механической и биологической очистки этих сточных вод содержание в них загрязнителей становится значительно меньшим: нефтепродуктов – 2...3 мг/л, взвесей –до 6 мг/л, сульфидов – 500 мг/л, хлоридов – 300 мг/л. Только очищенные воды спускаются в водоемы. Если солесодержащие сточные воды не допускаются по величине ПДК к спуску в водоемы, то их следует направлять на повторное термическое обезвреживание. Если они содержат воду до 70 %, их упаривают на специальных установках, а обезвоженные нефтепродукты возвращают на завод для переработки. В процессе очистки сточных вод образуются еще и шламы, где кроме твердых осадков может быть до 20 % нефтяных продуктов. Шлам, накапливаемый в специальных накопителях, после обезвоживания на вакуум-фильтрах необходимо сжигать в камерных печах. Общее количество шлама, поступающего с нефтеловушек, отстойников, флотаторов, составляет порядка 3 м^3 на каждую 1000 м^3 сточных вод.

Приведем данные о газовых выбросах нефтехимической переработки нефти. После переработки нефти образуются газы, количество (без учета сбросов попутного газа и газа подготовки нефти к транспортировке) которых составляет до 5 % от общего объема переработки нефти. На одном НПЗ выделяется примерно 10 000 м^3 газа, но состав газа зависит от состава нефти. В газе содержатся обычно сероводород и углеводороды, поэтому он подвергается очистке перед выбросом в атмосферу. Очистка газов чаще всего осуществляется механическим, абсорбционным или адсорбционным методами, степень очистки может достигать почти 100 %, что отвечает современному уровню безопасности для окружающей среды.

Главные нефтяные провинции

В XXI в. нефть и газ по-прежнему остаются важнейшими для человечества полезными ископаемыми. Из них получают более 2,5 тыс. различных продуктов, в том числе топливо для двигателей внутреннего сгорания. Ведущую роль на мировом рынке играют 20 государств-экспортеров, располагающихся в Персидском заливе, на Каспийском море, в Северной Африке и Латинской Америке, а также Норвегия и Россия.

Регион Персидского залива является крупнейшим поставщиком нефтяного сырья на мировом рынке. Среди пяти ведущих нефтедобывающих государств там самым крупным экспортером является Саудовская Аравия: общие запасы нефти в этой стране оцениваются приблизительно в 40 млрд т. Вторым государством по величине запасов нефти являлся Ирак; он обладал запасами в 15 млрд т, но после событий 2003 г. и последующих экспорт был ограничен санкциями. Когда они будут отменены, на мировом рынке нефтепродукции произойдут трудно прогнозируемые изменения.

Крупными нефтяными державами являются также Кувейт, Иран и Объединенные Арабские Эмираты. Катар – мировой лидер по запасам природного газа (здесь сосредоточено 8 трлн. м^3 газообразного топлива). У пяти государств Каспийского моря, второго по величине нефтеносного региона, доказанные запасы не очень велики. Однако, в совокупности с потенциальными ресурсами, общие запасы нефти Каспийского региона приближаются к значительным. Самые крупные запасы нефти среди прикаспийских государств у Казахстана, далее следуют Туркмения, Азербайджан. В российской

части Каспия и в иранской части Каспия нефти сосредоточено меньше. В Африке крупнейшими поставщиками нефти являлись Ливия, Алжир, Египет, Нигерия, но они пострадали от войн за период 2004–2012 гг.

Имеются значительные запасы нефти и газа в Латинской Америке. Среди латиноамериканских стран как экспортеров энергоресурсов выделяют Мексику и Венесуэлу; недавно последняя объявила о значительном увеличении своих запасов. В Азиатско-Тихоокеанском регионе крупные запасы нефти есть в Китае, Индонезии, Малайзии и Австралии. Значительны запасы в Норвегии на континентальном шельфе трех морей – Северного, Норвежского и Баренцева.

Нефтяные резервы Российской Федерации оцениваются в 6...7 млрд т. Считают, что при существующем уровне добычи их должно хватить на срок до 30 лет. Российские нефтяные запасы сосредоточены в Западной Сибири, Уральском регионе, Поволжье, на севере европейской части, а также на Дальнем Востоке и Северном Кавказе. В России сосредоточено около 15 % мировых разведанных запасов нефти и более 35 % разведанных мировых запасов газа. Поэтому обоснованная и эффективная государственная политика в области недропользования, в том числе и в области нефтегазодобычи, непосредственно влияет на всю экономику и благосостояние страны в целом. По объему экспорта газа и нефти Россия занимает соответственно первое и второе места в мире, уступая только Саудовской Аравии.

В мировой литературе отмечены отставание данной отрасли у нас от мирового уровня, низкая производительность труда, а также низкое качество продуктов переработки углеводородного сырья. Известна и высокая аварийность по причине износа основных производственных фондов. Высокая энергоемкость российской экономики в два раза превышает удельную энергоемкость экономики развитых стран. Опасна и нагрузка на окружающую среду, вызванная этой деятельностью.

Россия располагает налаженной системой сбора, хранения и транспорта сырой нефти и нефтепродуктов, включающей порядка 70 тыс. км нефтепродуктопроводов. Однако необходимо дальнейшее ее развитие, поскольку 80 % российской нефти реализуется через транзитные иностранные территории и морские порты соседних государств. Слабо развиты пока транспортная инфраструктура в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Такая система транспортировки не позволяет сохранить качество сырой нефти и нефтепродуктов при доставке, равно как и обеспечить оптимальные связи в сфере добычи, переработки и транспортировки жидких и газообразных углеводородов из нефти. Номенклатура выпускаемой продукции нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) России насчитывает более 50 наименований. Суммарная мощность по первичной переработке нефти России составляет около 270 млн т в год и складывается из мощностей порядка тридцати крупных нефтеперерабатывающих заводов.

Много раз обсуждалось, что глубина переработки нефти на предприятиях России в новом веке составила 70 %, что ниже, чем в развитых странах, где она 90 %. Выход светлых нефтепродуктов на российских НПЗ составляет: автобензин – 15 %, дизельное топливо – 28 %, в то время как в передовых странах аналогичные цифры достигают более 20 % и даже 30 %. Такое различие показателей объясняется низкой долей углубляющих процессов на отечественных заводах: наши НПЗ должны были с 2005 г. полностью перейти на бензины и дизельные топлива, содержащие минимальное количество серы. К 2010 г. все топливо, подаваемое на экспорт, должно было стать бессернистым, и требования к выбросам собственных автомобилей должны были быть ужесточены.

Влияние на окружающую среду, оказываемое при добыче и транспортировке нефти и газа, выражается в деградации почв и ландшафтов, загрязнении атмосферы, поверхностных и глубинных вод нефтепродуктами, а также и в действии токсичных веществ буровых растворов и сероводорода, содержащегося в нефти и газе. Особенно сильное воздействие происходит при крупных наземных авариях, которые сопровождаются утечками нефти и газа. В течение десятилетий хрупкая северная природа России залечивает раны, нанесенные ранее нефтяными разливами.

Поверхностные воды загрязняются нефтью, а ее тяжелые фракции оседают на дно. Легкие фракции испаряются, часть растворяется и выносится в море.

Много раз упоминалось о том, что перевозки нефти по морю чреваты авариями танкеров и разливами нефти. В ноябре 2002 г. в 27 милях от берега испанской провинции Галисия разыгралась трагедия. Российское нефтеналивное судно "Престиж" (под флагом одной из малых стран), загруженное 77 тыс. т мазута, попал в сложные штормовые условия со шквальным ветром и восьмиметровыми волнами. Этот монокорпусный танкер, получив тяжелые повреждения корпуса, послал сигнал SOS. Испанская спасательная служба сняла команду с терпящего бедствие судна, но из самого танкера (с

25-градусным креном и огромным отверстием в правом борту) почти год продолжала выливаться в открытое море нефть. Спасательные операции по уборке нефтепродуктов, осуществляемые местными жителями и общественными организациями, не принесли должного результата из-за отсутствия необходимых финансов. Спустя три года случилась аналогичная трагедия с танкером "Эрика"; длительные переговоры и судебные разбирательства и здесь заняли годы.

От Евросоюза добиваются запрета посещения большими танкерами всего околоконтинентального морского пространства. Кстати, ранее ЕС уже принимал решение о введении ограничений на монокорпусные танкеры (к 2006 г.) и окончательном запрещении их использования (к 2015 г.). Но только авария "Престижа" привела к принятию новых, более энергичных мер и радикальному пересмотру запрещений. Такое решение было принято всеми странами – членами ЕС.

Итак, добывающая и нефтеперерабатывающая отрасли и сегодня являются важнейшими в промышленности, определяя эффективность использования углеводородного сырья и обеспечивая потребности в моторных топливах, смазочных маслах и многочисленных нефтепродуктах. Это, в свою очередь, определяет функционирование инфраструктуры и гарантирует экономическую и стратегическую безопасность любой страны.

Чтобы догнать в данной области европейские государства, в первые десятилетия XXI в. у нас должны быть решены следующие взаимосвязанные проблемы. Необходимо:

- существенно углубить переработку нефти за счет развития новых (деструктивных) процессов вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков, с желательным достижением глубины переработки в 75 %;
- улучшить экологические и эксплуатационные характеристики углеводородных топлив за счет внедрения процессов производства высокооктановых, экологически безопасных бензинов;
- достигнуть облагораживания средних нефтяных дистиллятов, в том числе от процессов переработки остатков, для получения глубоко очищенного дизельного топлива;
- источником инвестиций для модернизации отечественной нефтепереработки должен являться экспорт нефтепродуктов вместо существующего в настоящее время экспорта сырой нефти.

Примером многостороннего межгосударственного сотрудничества служит программа по борьбе с загрязнением Средиземного моря (ЮНЕП в конце 1970-х гг.). Было выяснено, что основными являются наземные источники загрязнения моря, а не загрязнения с судов. Затем были проанализированы загрязняющие вещества, которые были включены в два списка – наиболее опасные в "черный список", а менее опасные – в "серый список". Была достигнута договоренность о согласованных методиках измерения: об объеме выбросов этих веществ, о необходимом измерительном оборудовании в каждой стране и, наконец, об интеркалибровке измерительных приборов, чтобы достигнуть идентичности и сравнимости измерений. Также создана межправительственная организация по экологическим проблемам Черного моря.

Мониторинг эффективности экосотрудничества обычно осуществляется правительствами на заседаниях (сессиях) управляющих органов международных организаций и, в конечной инстанции, на форумах и на сессиях генеральной ассамблеи ООН.

Почему у нас нефть называется нефтью?

(Историческая справка)

В 1930-х гг. большие археологические раскопки проводились в Крыму на Керческом полуострове, в местах расположения городов древнего Боспорского царства – государства, существовавшего на территории нашей страны до 370 г. Жители городов Боспора занимались земледелием, скотоводством, рыболовством, добычей полезных ископаемых, обработкой металлов. Столица царства Пантикапей и другие города вели обширную торговлю с Афинами и Римом, а также с племенами, обитавшими на берегах Днепра, Дона, Волги и на Кавказе.

Среди памятников производственной деятельности населения обнаружили глиняную остродонную амфору, наполненную нефтью, которая хранится в Керченском музее. Она имеет удлиненную форму с небольшим перехватом в средней части (для удобства ношения на плече), узкое горло с двумя ручками, высота амфоры 60 см. Амфора была найдена в наклонном положении, ее горло заткнуто пробкой из соломы. Нефть, окислившись, превратилась в асфальт, герметически закупоривший сосуд и обеспечивший сохранность нефти. При вскрытии амфоры в ней оказалось 2,5 кг жидкой нефти и около 0,5 кг твердого осадка.

Для каких целей использовалась нефть в древнем боспорском городе? По сообщениям античных писателей, она применялась в военном деле для огнеметных орудий, для освещения взамен оливкового масла, как медицинское средство и как лекарство против кожных болезней домашнего

скота. Нефть в амфоре пролежала в земле около полутора тысяч лет!

Эта нефть, добытая в конце IV в., была исследована в г. Баку. Анализ показал, что она относится к типу нафтеновой нефти и сходна с нефтью, известной естественными выходами на поверхность в 30 км к югу от Керчи и в 2–3 км от Керченского пролива. Таким образом, "археологическая" нефть, найденная на Керченском полуострове, является древнейшим вещественным свидетельством о добыче и использовании нефти на территории нашей страны.

В 1950-х гг. экспедиция Московского государственного университета проводила большие раскопки древних курганов к западу от г. Смоленска. Самой ценной, неожиданной и сенсационной находкой в кургане оказалась одна умышленно разбитая амфора, черепки которой были разбросаны на площади диаметром около 3 м. Когда собрали, склеили обломки и восстановили амфору (она хранится в Смоленском музее) высотой в 32 см, то обнаружили на ее верхней части процарапанную сверху вниз по обожженной глине четкую надпись "Гороухща".

Слово "Гороухща", состоящее из 8-и букв древнерусского алфавита – кириллицы, привлекло внимание историков. Было установлено, что это захоронение относится к середине X в. и что надпись на амфоре сделана примерно в 950 г. Следовательно, уже в начале X века, еще до принятия христианства, русы-кривичи имели письменность. Кроме того, было установлено, что круглодонная амфора – привозная и имеет форму, характерную для амфор X в. Северного Причерноморья.

Немало споров вызвало толкование слова "гороухща". Наиболее обоснованным является такое чтение этого древнего начертания: слово "горухща" или "горуща" на современном русском языке следует читать как "горючая". Считают, что купец (на что указывает присутствие в кургане драгоценного оружия) купил сосуд с нефтью на Тамани или в Керчи и, чтобы не перепутать с другими амфорами (с вином или маслом), пометил его надписью "гороухща", характеризующей важнейшее свойство нефти. Потом амфора была привезена на север, где нефть Приазовья освещала жилища, а при сожжении умершего амфора была брошена в его погребальный костер.

Таким образом, древнейшая русская надпись, первый драгоценный памятник русской письменности, одновременно является древнейшим свидетельством того, что нефть была давно известна на Руси. А слово "гороухща", по-видимому, являлось первым словом, выражавшим понятие "нефть" в русском языке.

По внешнему виду, консистенции, характерному запаху древнее смолистое вещество, извлеченное из амфор, напоминает мазут из безпарафиновой нефти. Детальный анализ его, выполненный в институте нефтепереработки, убедительно показал, что в амфорах была нафтеново-ароматическая, беспарафиновая, сильно окисленная и выветренная нефть, близкая по своим первоначальным качествам к нефтям Керченского полуострова.

Установлено, что амфоры по времени относятся к половецкому периоду истории. Половцы для "живого огня" не могли использовать никакой другой нефти, кроме как из источников Керчи или Тамани. Здесь был центр добычи нефти и торговли нефтью, применяемой для освещения, военных целей и как лекарственное средство. Нефть заготовлялась и хранилась в больших количествах не только для местного потребления, но и для вывоза в Византию, на Волгу и Днепр. Нефть Приазовья была известна и нашим предкам славянам-кривичам; они-то и назвали ее "гороухща" – горючая.

Шли века, происходили большие исторические события, изменялись социальные условия, но нефтяной промысел, возникший в глубокой древности (так же как и в Баку), на берегах Азовского моря не прекращался (см. рис. 2, 3).

Естественно, в других странах нефть и нефтепродукты называют иными терминами. Так, в англоязычных странах (США, Англии, Австралии) ее называют петролеум (составное слово – от "камень" и "масло" – Petroleum) или просто ойл (масло – oil); в странах, где говорят по-немецки (Германия, Авст-

Рис. 2. *Амфора века, наполненная нефтью из боспорского города Тиритаки*

Рис. 3. *"Черносмоленные" кувшины, из раскопок Тмутаракани*

рия, частично Чехия и Венгрия), нефть называют ердойл (составное слово от "земля" – Erde и "масло" – oil – Erdoil), выделяя маслянистые физические свойства нефти и некоторых нефтепродуктов. На Руси изначально в слове, обозначавшем "нефть", подчеркивалось такое ее свойство, как горючесть. Как уже было сказано, на амфорах и иных сосудах для перевозки и хранения нефти стояло старославянское слово "гороухща" или "горуща".

В современном русском языке мы употребляем слова "нефть, нефтяной, нефтепродукт" и т.п., слегка переделав греческое слово Naphta (нефть).

Таким образом, рассмотренный материал позволяет оценить экологическое состояние окружающей среды и воздействия на нее при использовании не возобновляемых энергетических ресурсов, главным образом углеводородного топлива [10].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Паренаго О.П., Давыдова С.Л.** Нефть и экологические проблемы // Нефтехимия. 1998. № 1. С. 100.
2. **Давыдова С.Л., Тепляков В.В.** Экологические проблемы нефтепереработки. М.: Изд-во РУДН, 2010.
3. **Панин А.Ф., Сечин А.И., Федосов В.Д.** Экология для инженера. М.: Ноосфера, 2000.
4. **Мещеряков С.В.** Экология нефтегазового комплекса. М.: Изд-во "Нефть и газ" РГУНГ, 2003.
5. **Давыдова С.Л., Петров С.И.** Экологические проблемы промышленности и мониторинга. М.: Изд-во РГУНГ, 2006.
6. **Золотов Ю.А.** Химический анализ для всех. М.: Изд-во ГЕОС, 2012.
7. **Калыгин В.Г.** Промышленная экология. М.: Изд-во РГУНГ, 2003. М.: Академиздат, 2006.
8. **Михайлов Н.В.** Военная экология. М.: Изд-во РУСЬ-СВ, 2000.
9. **Рябов В.Д.** Химия нефти и газа. М.: Форум, 2009.
10. **Путилов В.Я.** Экология энергетики. М.: Изд-во МЭИ, 2003.

СПИСОК АВТОРОВ РАЗДЕЛА "НАУКА"

Мамедова Тарана Аслан кызы, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник института Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку
e-mail: mamedova.tarana@rambler.ru;

Ерохов Виктор Иванович, профессор, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), д-р техн. наук, Заслуженный деятель науки РФ

Бузановский Владимир Адамович, д-р техн. наук, ЗАО "КОМПАНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬ". 117546 Москва, Харьковский проезд, д. 1, корп. 3, кв. 17
+7 916 7754324, e-mail: vab1960@rambler.ru

Третьяков Валентин Филиппович, зав. каф. ТНХС и ИЖТ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, д-р хим. наук, профессор, e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Талышинский Рашид Мусаевич, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (РАН ИНХС)
тел. (495)955 4271, e-mail: talyshinsky@list.ru

Третьяков Кирилл Валентинович, канд. хим. наук, научный сотрудник ИНХС

Илолов Ахмадшо Мамадшоевич, канд. хим. наук, науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, e-mail: ilolov@ips.ac.ru

Французова Наталья Алексеевна, доцент каф. ТНХС и ИЖТ, канд. хим. наук

Давыдова Светлана Леонидовна, академик Российской Экологической Академии, д-р хим. наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Mamedova Tarana Aslan kyzy, senior research fellow of the Institute of Petrochemical Processes of ANAS, Baku, PhD Technical. Science

Erohov V.I., профессор, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), д-р техн. наук, Заслуженный деятель науки РФ

Buzanovskii V.A., д-р техн. наук, ЗАО "КОМПАНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬ". 117546 Москва, Харьковский проезд, д. 1, корп. 3, кв. 17
+7 916 7754324, e-mail: vab1960@rambler.ru

Tretyakov Valentin Filippovich, doctor of chemical sciences, professor, head of the TNHS and IZHT Department, the MITHT after named M.V. Lomonosov, e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Talyshinsky Rashid Musaevich, doctor of chemical sciences, leading researcher of the Institute of Petrochemical Synthesis; e-mail: talyshinsky@list.ru

Kirill Valentinovich Tretyakov, Ph. D., researcher of the Institute of Petrochemical Synthesis

Ilolov Ahmadsho Mamadshoevich, Ph. D., researcher of the Institute of Petrochemical Synthesis

Frantsuzova Hatal'ya Alekseevna, assistant professor of TNHS and IZHT, Ph. D.

Davydova Svetlana Leonidovna, academician of the Russian Ecological Academy, doctor of chemical sciences, professor of the Institute of Petrochemical Synthesis named A.V. Topchiev RAS.

КОМПЛЕКСНАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА ПОМОЖЕТ ЗНАЧИТЕЛЬНО УСКОРИТЬ РАЗВИТИЕ ГАЗОМОТОРНОГО РЫНКА В РОССИИ

Совет директоров ОАО "Газпром" рассмотрел информацию о развитии рынка газомоторного топлива.

Было отмечено, что одной из самых важных задач "Газпрома" на внутреннем рынке в настоящее время является значительное расширение газомоторного бизнеса, создание на его основе масштабного рынка сбыта природного газа компании.

Сегодня в 59 регионах РФ действуют 243 АГНКС, 208 из них находятся в собственности ОАО "Газпром".

Эта работа имеет огромное значение и для всего общества в связи с экологичностью и экономичностью газомоторного топлива. Так, перевод автомобилей с бензина на газ позволяет в среднем в пять раз снизить выбросы вредных веществ. Это особенно важно для больших городов, где львиная доля загрязнений воздуха приходится на автомобильный транспорт.

В то же время среди основных проблем развития отечественного рынка газомоторного топлива отмечено отсутствие федерального закона, предусматривающего комплекс мер по стимулированию перевода автотранспорта на газ.

В связи с этим "Газпром" обратился с предложением к Президенту РФ поручить заинтересованным министерствам и ведомствам, нефтяным и газовым компаниям подготовить проект документа, устанавливающего целевые показатели и конкретные меры государственной поддержки газификации автотранспорта. Сегодня, в соответствии с поручением Президента РФ, этот вопрос прорабатывается в Правительстве РФ.

В "Газпроме" принято решение с 2013 г. включать в Программы газификации регионов РФ обязательный раздел, касающийся газификации автотранспорта.

Совет директоров поручил правлению продолжить работу по расширению использования природного газа в качестве моторного топлива в России во взаимодействии с государственными органами власти.

Правлению также поручено продолжить работу по расширению использования газа как моторного топлива за рубежом. О ходе данной работы Совет директоров будет проинформирован в I квартале 2013 г.

Справка

Использование природного газа в качестве моторного топлива активно развивается в мире и в настоящее время осуществляется более чем в 80 странах. Среднегодовой рост парка автомобильной техники на природном газе составляет 26 %. Ведущие мировые автопроизводители выпускают более 80 моделей газовых автомобилей. Российский парк автомобилей, работающих на природном газе, оценивается примерно в 86 тыс. единиц (численность мирового парка составляет около 15 млн единиц).

Сегодня в 59 регионах РФ действуют 243 автомобильные газонаполнительные компрессорные станции (АГНКС), 208 из них находятся в собственности ОАО "Газпром".

В 2011 г. через российские АГНКС было реализовано 361,6 млн м^3 компримированного (сжатого) природного газа (КПГ), что на 16,6 млн м^3 больше, чем в 2010 г., но составляет лишь 18 % от проектной производительности российских АГНКС.

Наиболее развитыми региональными рынками по итогам 2011 г. являются Ставропольский и Краснодарский края, Свердловская, Ростовская, Челябинская и Тульская области, Республика Башкортостан, Кабардино-Балкарская Республика: на них пришлось более половины от общего объема реализации КПГ в России.

"Газпромом" подписаны договоры о сотрудничестве в сфере использования природного газа в качестве моторного топлива с Калужской, Орловской, Нижегородской и Тамбовской областями. Региональные законодательные акты, направленные на развитие локальных рынков КПГ, приняты в Москве, Ставропольском крае, Свердловской, Тамбовской, Калужской и Саратовской областях, а также в Республике Татарстан.

В настоящее время ведется продвижение газозаправочных мощностей в регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока. АГНКС уже построена в Братске. Ведется проектирование метановой заправочной станции в Петропавловске-Камчатском. В перспективе намечено строительство АГНКС в Хабаровске, Благовещенске, Владивостоке, Южно-Сахалинске.

В июле текущего года в центральном офисе "Газпрома" прошло межотраслевое совещание о стимулировании развития использования газомоторного топлива. Участниками совещания стали представители руководства профильных министерств РФ, ведущих нефтяных компаний, крупных заводов–производителей автомобильной техники, исполнительной власти субъектов РФ. На совещании была отмечена необходимость развития соответствующей законодательной базы, государственного регулирования процесса перевода автотранспорта на газ и обеспечения синхронизации строительства газозаправочной сети с развитием рынка реализации нефтепродуктов.

На европейском рынке газомоторного топлива Группа "Газпром" представлена в Германии и Чехии. "Газпром" намерен расширить свое присутствие в данном сегменте в Европе, в том числе за счет строительства или приобретения АГНКС.

Управление информации ОАО "Газпром"

ЖИДКИЙ ВОЗДУХ МОЖЕТ СТАТЬ ТОПЛИВОМ БУДУЩЕГО, УТВЕРЖДАЮТ БРИТАНСКИЕ УЧЕНЫЕ

Жидкий воздух можно использовать в качестве топлива для автомобилей и электростанций. К такому выводу пришли британские ученые из Института инженеров-механиков (IMechE), которые утверждают, что "новое горючее" может конкурировать с электробатареями и водородом как стабильное энергохранилище.

По словам исследователей, обычный воздух, не содержащий водяных паров и углекислого газа, может аккумулировать энергию в жидком состоянии при охлаждении до 190 °С . Когда "топливо будущего" нагревается под воздействием окружающей среды, оно резко превращается в газ. При этом высвобождается энергия, которая, создавая высокое давление, может приводить в движение поршневые двигатели или турбины электрогенераторов.

Как сообщила телерадиокорпорация BBC, британская компания Highview Power Storage построила экспериментальный завод по проекту IMechE неподалеку от электростанции в местечке Слау на юго-востоке Великобритании. Завод использует энергию, производимую на электростанции, для всасывания воздуха из окружающей среды в специальные компрессоры-холодильники, которые переводят его в жидкое состояние и отправляют в теплоизолированное хранилище.

Когда местные жители испытывают проблемы с энергоснабжением, местная администрация использует резервный энергоресурс для приведения турбин электростанции в действие (при этом эффективность такого преобразования может доходить до 70 %). По словам главы проекта Гарета Бретта (Gareth Brett), завод может обеспечить электроэнергией в течение часа до 6 тыс. семей.

Использование "воздухостанций" позволит правительству сэкономить до 10 млрд фунтов стерлингов ($16,1 млрд), пишет ИТАР-ТАСС.

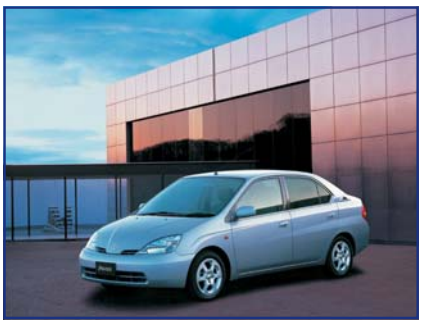
Автор проекта новой технологии по использованию жидкого воздуха, изобретатель-энтузиаст Питер Дирман (Peter Dearman) принял участие в разработке пилотного проекта автомобиля, работающего на жидком топливе. "Я катаюсь по городу на скорости 60 километров в час. Мне кажется, он может двигаться быстрее, но я его еще не опробовал на открытых пространствах", – рассказывает Дирман о чудо-машине.

Кроме того, изобретатель утверждает, что стоимость автомобиля с двигателем на жидком воздухе гораздо меньше, чем цена электрокара, который требует постоянной подзарядки. По словам Дирмана, "у жидкого воздуха гораздо больше преимуществ", ведь "он просто заливается в бак автомобиля", как и обычное топливо.

Вести.ру

АВТОМОБИЛЬ БУДУЩЕГО

Каков он автомобиль будущего? Знать наверняка мы не можем, но зато в наших силах отпустить в полет фантазию и, ограничив рамки полета, доступными нам знаниями попытаться представить себе на что же он будет похож, искомый автомобиль будущего.



Естественно, таким вопросом задаются не только автолюбители, но и инженеры с маркетологами (куда же без них!) крупных автомобильных концернов. Они не только дают волю своей фантазии, но и проектируют, а затем воплощают макеты и концепты. Однако речь пойдет не о концепт-карах, а только о серийных автомобилях.

Сегодня широкое распространение получают технологии, еще недавно казавшиеся фантастическими.

Так, например, массовое распространение получили автомобили с гибридной силовой установкой. Пионерами данного направления стали японцы из концерна Toyota. Они первыми, еще в 1997 г., выпустили на японский рынок модель Toyota Prius.

Этот автомобиль, без преувеличения, можно назвать культовым – так с 2009 г. на конвейер встало его 3-е поколение, а в августе 2009 г. было произведено уже более двух миллионов Prius'ов. На следующем фото – 3 поколения Toyota Prius.

Но Toyota не стала почивать на лаврах, и расширила ассортимент гибридов – гибридными также стали: седан бизнес-класса Crown, кроссоверы Harrier и Kluger, микроавтобусы Estima и Alphard. Правда все это великолепие доступно только в Японии и только с

правым рулем. На самом большом рынке гибридных автомобилей – американском представлены кроссовер Highlander (аналог Kluger'a), седан Camry и, конечно же, Prius. Не оставили в стороне и люксовое подразделение концерна Toyota–Lexus, здесь гибридными стали кроссовер RX450h (аналог Harrier'a), седан бизнес-класса GS450h и самый дорогой автомобиль этой марки – представительский седан LS600h.

Успех Toyota на этом рынке был настолько полным, что ее технологию гибридного привода Toyota HSD лицензировали Ford (модель Escape Hybrid) и Nissan (модель Altima Hybrid).

С 1999 г. на перспективный рынок гибридных автомобилей вышел еще один японский производитель – Honda, с моделью Insight.

Данный автомобиль интересен тем, что стал первым продаваемым в США серийным гибридным автомобилем, и тем, что Honda создала свою собственную гибридную силовую установку, а не использовала разработки компании Toyota. Данных о продажах Honda Insight нет, но можно сказать, что с 2009 г. выпускается второе поколение, т.е. автомобиль оказался достаточно успешным, хоть и пропустил вперед Toyota Prius.

Еще. Honda не ограничилась одной гибридной моделью – в ассортименте гибридов от Honda есть также Fit (он же Jazz, если руль слева), Civic и Accord. И еще один крупный производитель гибридов – американский концерн General Motors. Эти нашли свою нишу – большие гибридные автомобили, такие как внедорожники Chevrolet Tahoe Hybrid и люксовый Cadillac Escalade Hybrid, пикапы Chevrolet Silverado Hybrid и его брат-близнец GMC Sierra Hybrid, а также относительно маленький Opel Astra (дизельный гибрид).

К сказанному надо добавить, что серийные гибриды с недавних пор также можно встретить у таких признанных грандов автомобилестроения, как BMW (седан представительского класса – 7 Серия, кузов F04, выпуск с 2009 г.) и Mercedes-Benz (седан бизнес-класса E300 BlueTec Hybrid, кузов W212, выпуск с 2010 г. и седан представительского класса S400 BlueHybrid, кузов W221, годы выпуска 2008–2009, и S400 Hybrid кузов W221, выпуск с 2009 г.). Porsche тоже не остался в стороне – здесь и кроссовер Cayenne S Hybrid, и седан Panamera S Hybrid (с 2011 г.)и, пожалуй, самый любопытный экземпляр – гоночный Porsche 911 (Type 997) GT3 R Hybrid, выпуск с 2010 г.

На этом тему гибридов закроем, напомним только, что рассказано только о серийных легковых автомобилях, концепт-кары и гибридные грузовики с автобусами (а такие тоже есть) не рассматривались.

Однако гибридные автомобили – это уже обыденность, т.е., с точки зрения передовых научно-технических решений, – вчерашний день. Мы же с вами решили поговорить об автомобиле будущего (помните заголовок?). И поэтому встречайте – Honda FCX Clarity! автомобиль с силовой установкой на водородных топливных элементах, в продаже с 2008 г. (здесь искушенный читатель может поинтересоваться, а почему не говорим о BMW 745 Hydrogen CleanEnergy, кузов E38 2000 г. и кузов E65 2002 г. А потому, что,

во-первых, – это концепты, а во-вторых, – двигатель внутреннего сгорания на водородном топливе не столь крупный прорыв, как использование водородных топливных элементов). Проект, безусловно, очень интересный, но судить о его будущем не надо. Основной подводный камень на пути к успеху как у Toyota Prius – малое распространение заправочных станций.

Еще один вид автомобилей с альтернативной силовой установкой – электромобили. Один из интереснейших проектов в этой области – Tesla Roadster – серийный спортивный электромобиль (да-да – спорткар на батарейках, а не гибрид, как Porsche 911 GT3 R Hybrid).

Данный пепелац был представлен публике в 2006 г., а в 2008 г. началось его серийное производство. К сентябрю 2009 г. было продано 700 экземпляров и принято более 1000 предварительных заказов на новую модель в кузове седан – Tesla Model S, ожидаемая дата выпуска – 2012 г. (на фото концепт 2009 г.).

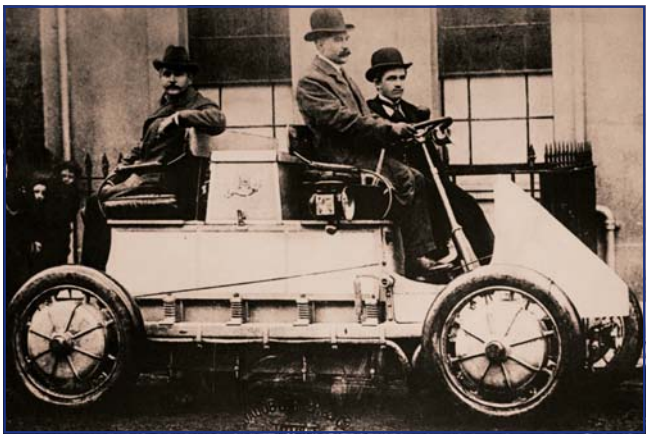
А в 2010 г. Tesla Roadster был обновлен.

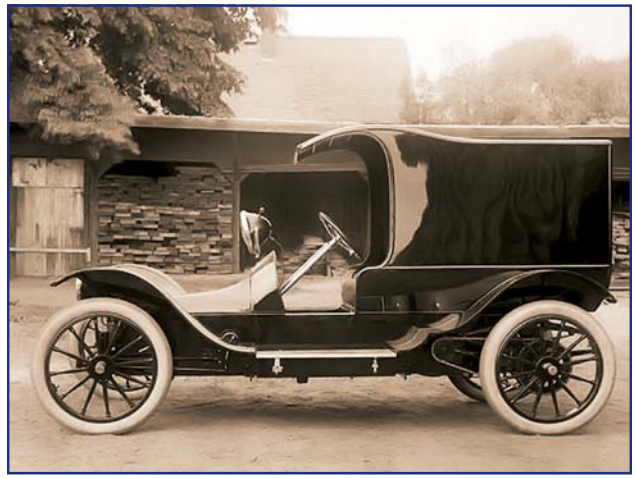
Наверняка некоторые сразу же зададутся вопросом, а зачем нужен спортивный автомобиль на батарейках, с какой скоростью он вообще ездит?

Не скажем за автомобили Tesla, но в 2005 г. лаборатория электрического транспорта университета Кэйо (Токио, Япония) представила автомобиль Eliica (что расшифровывается как Electric Lithium-Ion Car) 1st Prototype, было построено два прототипа: Speed, показавший на трассе Nardo High Speed Track скорость в 370 км/ч, набравший 100 км/ч за 4,1 с при массе в 2400 кг и Acceleration, разгоняющийся до 190 км/ч, но имеющий больший запас хода, составляющий 320 км.

Поэтому можно сказать уверенно: электроспорткары едут!

Где-то сказано, что все новое – это хорошо забытое старое. В частности, оказывается, что первый серий-





ный гибридный автомобиль – это вовсе не Toyota Prus, а Lohner-Porsche, выпускавшийся в 1900–1905 гг. Точнее, в 1900 г. этот автомобиль был представлен на Парижском автосалоне как электрокар, потом к нему добавили ДВС, который являлся источником энергии для генератора, и в таком виде запустили в серийное производство, еще раз показав в Париже в 1901 г.

История же электромобилей уходит своими корнями в глубокую древность, а ее ветви проглядывают даже в позднесоветском периоде. Не верите? Трудно поверить, но смотрите: Bersey Electric Cab, годы выпуска 1897–1899 (!)

А вот Woods Electric Style 214A Queen Victoria Brougham 1905 года.

Оцените салон этого электромобиля.

Компания Woods Motor Vehicle производила и другие модели и среди них гибрид Dual Power Model 44 Coupe, годы выпуска 1911–1918, фото, к сожалению, нет.

Krieger Electric Landaulet 1906 года выпуска.

А вот Victor Electric Highwheel Wagon 1907 года.

Вот Detroit Electric Brougham 1915 года.

Но уже тогда инженеры не ограничивались легковыми электромобилями. Перед вами фургон Bailey Electric Delivery Wagon 1912 (или 1915) года.

Вот электромобиль-рефрижератор Walker Electric Refrigerator Truck 1920 года выпуска. Надо сказать, что данное направление (электромобили) развивалось не только в США, но и в Японии.

Отечественные производители тоже не остались в стороне. Вот электромобиль ВАЗ 2801 1976–1981 гг. (правда, его трудно назвать серийным – он использовался для внутризаводских нужд):

РАФ 2207 "Электро":

Фургон У-131 с системой электропитания на переменном токе

Далее этот РАФ и некоторые другие советские электрокары.

"Электромолния" для колбасы

М. Шелепенков, фото А. Новикова и С. Андреева

Двадцать пять лет назад в Москве, в районе 34-го автокомбината, каждый день можно было наблюдать поистине уникальное зрелище – как туда-обратно снуют небольшие шустрые фургончики с надписью "ЭЛЕКТРО" и значком молнии.

В конце 1960-х – начале 1970-х гг. во многих странах начали активно разрабатывать и испытывать различные варианты электромобилей. Подобные эксперименты, конечно, проводились и раньше, но именно в этот период произошел очередной всплеск интереса к подобным конструкциям. ДВС вызывал все больше нареканий по загрязнению окружающей среды, а нефтяное топливо год от года становилось все более дорогим.

Вот и "Главмосавтотранс" тоже решил поэкспериментировать. В 1974 г. совместно с ВНИИЭМ Минэлектротехпрома изготовил партию из пяти электромобилей У-131 на шасси УАЗ-451ДМ с системой электропитания на переменном токе. Опытную эксплуатацию машин решили проводить на 34-м автокомбинате "Мосторгтранса". Немаловажную роль в выборе именно этого комбината сыграло его близкое соседство с Черкизовским мясоперерабатывающим заводом, так как опытные электромобили решили использовать для перевозки мясных и колбасных изделий. Под электромобили на автокомбинате выделили специальное помещение, где они находились в ночное время, там же производилась подзарядка их аккумуляторов. В этом помещении помещалась зона ТО электромобилей и стенд с измерительно-испытательной аппаратурой.

Сами автомобили представляли собой обычное грузовое шасси УАЗа с оригинальной будкой типа фургон. Громоздкие и тяжелые аккумуляторы на этих автомобилях располагались фактически в фургоне, поэтому внутренний объем кузова был невелик, а грузоподъемность автомобиля У-131 составляла всего 500 кг при полной собственной массе 2400 кг.

Микроавтобус РАФ-2207 с электрооборудованием постоянного тока

После организации в Москве опытного автохозяйства (или электрохозяйства?) сюда стали регулярно поступать и другие электромобили. Так, в 1978 г. пришла партия электромобилей УАЗ-451МИ непосредственно из Ульяновска. У них тоже была система электрооборудования на переменном токе, но уже с зарядным устройством, смонтированным на электромобиле.

Такое решение позволяло подзаряжать аккумуляторы машины в любом месте прямо от городской электросети. Например, во время погрузки машин на мясокомбинате. За один час зарядное устройство позволяло зарядить АКБ электромобиля почти на 70 %.

Электромобили УАЗ-451МИ созданы непосредственно в Ульяновске

Симпатичные электромобили ЕрАЗ-3734 привлекали к себе внимание прохожих

Кузов этого электромобиля почти не отличался от серийного цельнометаллического ульяновского фургона только в пределах колесной базы.

Под рамой машины находились большие черные ящики для аккумуляторов, а декоративная решетка радиатора была заменена специальной "глухой" панелькой, окрашенной под цвет самого автомобиля. Понять, что перед тобой электромобиль, можно было только по большой надписи "Электро" бирюзового цвета по всему борту машины, а на ходу еще и по характерному "завыванию" электродвигателя вместо урчания двигателя внутреннего сгорания.

Если заглянуть в кабину такого электромобиля, то можно было обнаружить всего две педали: "ход" и "тормоз". На месте привычных уазовских круглых приборов – квадратные вольтметры и амперметры в черных пластиковых корпусах (точно такие стоят в любом отечественном троллейбусе), только спидометр оставался на привычном месте, а вместо рычага КП был большой рычаг выключения "массы". Грузоподъемность осталась прежней – всего 500 кг, а собственная масса выросла до 3 т.

После УАЗов пришла партия микроавтобусов РАФ-2207 с электрооборудованием переменного тока. Аккумуляторы на микроавтобусах были установлены сзади, вместо последнего ряда сидений (количество пассажирских мест при этом сократилось до 8). Доступ к аккумуляторам осуществлялся сзади через специальный люк. Микроавтобусы были непригодны для перевозки продуктов, и на автокомбинате они использовались только как служебные.

В 1980 г. в Москве появились три новых электромобиля ЕрАЗ-3734 с электрооборудованием постоянного тока. "Еразики" этого семейства и сейчас воспринимаются как большая экзотика, а в начале 1980-х они казались автомобилями будущего. Уж очень непривычно выглядел высокий угловатый кузов со сдвижными дверьми у водителя и пассажира. Наверное, это были единственные электромобили, которые привлекали к себе внимание прохожих.

В одном экземпляре был на автобазе электромобиль на шасси ГАЗ-52 с кузовом фургон. Аккумуляторы на нем располагались, как на УАЗ-451МИ, под рамой в пределах базы, в специальном ящике. Автомобиль, скорее всего, был изготовлен на предприятиях "Главмосавтотранса" в начале 1980-х, но он быстро исчез с автобазы, видимо, его конструкция оказалась не очень удачной.

В 1981 г. пришла следующая партия электромобилей переменного тока из Ульяновска, сразу около 30 машин УАЗ-3801. Они несколько отличались от предыдущих электроУАЗов, хотя и были созданы на шасси того же цельнометаллического УАЗ-451. Аккумуляторный отсек из-под рамы опять переместился в кузов фургона, и для доступа к нему были сделаны специальные лючки с каждого борта. При этом правую боковую дверь фургона пришлось значительно сократить снизу, а пол кузова внутри грузового отсека сделать ступенчатым с пандусом над аккумуляторным отсеком.

Так как эти машины поступили на комбинат относительно большой партией, то и эксплуатировались они намного дольше, чем другие электромобили, примерно до 1986–1987 гг. Все электромобили хозяйства в отведенном ранее боксе уже не помещались, и для вновь поступившей партии УАЗов отвели место на открытой площадке, где были сделаны навес и розетки для подзарядки аккумуляторов.

А новые электромобили все продолжали поступать в Москву... Практически одновременно с УАЗами пришли два новых электромобиля РАФ-2210, но теперь уже с электрооборудованием постоянного тока. Теперь микроавтобусам нашли достойное применение – они работали в качестве маршрутных такси на небольшом 19-м маршруте, в дополнение к обычным "маршруткам". Обслуживанием и ремонтом электромобилей РАФ занимался все тот же 34-й автокомбинат, а контроль за перевозками пассажиров осуществлял расположенный неподалеку 16-й таксомоторный парк столицы.

Последними электромобилями, поступившими в опытную эксплуатацию на комбинат, были две машины ВАЗ-2801. Базой для них послужил универсал ВАЗ-2102. У электроверсии "двушки" отсутствовали задние пассажирские двери, на их месте располагались лючки для доступа к аккумуляторам, отсутствовали и задние стекла, грузовой отсек был закрыт металлическими гофрированными филенками.

Интенсивная эксплуатация электромобилей на 34-м автокомбинате продолжалась более десяти лет (!). К сегодняшнему дню ни один электромобиль целым не сохранился. А вот "будки" от самых первых электромобилей У-131 еще встречаются... на обычных бензиновых УАЗах. Такая необычная долговечность будок объясняется очень просто – для экономии веса обшивка кузовов-фургонов У-131 была сделана из легкого и долговечного дюралюминия.