NIELIMITOWANA EMISJIA W SILNIKACH ZASILANYCH CNG

Andrzej Żółtowski
Instytut Transportu Samochodowego, ul Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa,
e-mail: andzol@its.waw.pl, tel. (022) 8113231 wew. 195

Abstract

The paper contains comparison of non-regulated emissions from engines fuelled with gasoline and CNG. Discussion on results of non-regulated emission showed that the engine fuelled with CNG has better ecological properties than fuelled with gasoline.

Streszczenie

W artykule porównano wybrane emisje pochodzące z silników zasilanych benzyną i gazem ziemnym, których wartość nie jest objęta przepisami. Wykazano, że w dziedzinie nielimitowanej emisji toksyn silnik zasilany gazem ziemnym odznacza się zdecydowanie korzystniejszymi właściwościami ekologicznymi od silnika zasilanego benzyną.

1. Wstęp

Oprócz emisji węglowodorów, tlenku węgla, tlenków azotu, dwutlenku węgla, cząstek stałych oraz zanieczyszczeń widzialnych, silnik spalinowy jest jeszcze źródłem wielu toksyn – często bardzo groźnych – których wartość emisji nie jest objęta żadnymi przepisami. Wśród składników spalin mogą występować substancje rakotwórcze, środki drażniące, czynniki sprzyjające powstawaniu smogu. Poniżej omówione zostanie jak poprzez zastąpienie benzyny gazem ziemnym można poprawić stan środowiska naturalnego ograniczając tę właśnie nie limitowaną żadnymi przepisami niepożądaną emisję.

2. Smog fotochemiczny

Smog jest zjawiskiem utrudniającym życie w wielkich aglomeracjach. Wyrażenie *smog* pochodzi od połączenia dwóch słów w języku angielskim: smoke (dym) i fog (mgła), i używa się go do scharakteryzowania zjawiska mieszaniny mgły i dymów okresowo zalegających nad uprzemysłowionymi aglomeracjami miejskimi. Jako zjawisko towarzyszące smogowi pojawiają się produkty utleniania węglowodorów w znacznym stopniu przyczyniające się do zmniejszenia widoczności, podrażnienia oczu, nieprzyjemnego zapachu. Rodzaj smogu, jaki powstaje w wyniku reakcji utleniających jest charakterystyczny dla Los Angeles i przypisuje się go czynnikom utleniającym, w odróżnieniu od smogu tworzącego się pod wpływem czynników redukujących i występującego w Londynie [1]. Głównymi zanieczyszczeniami wchodzącymi w skład smogu są ozon O_3 i pochodne węglowodorów zawierające wiązanie nadtlenowe, -O-O-, wśród których szczególnie ważne są działające drażniąco i łzawiąco $CH_3{\cdot}(CO)\text{-}O\text{-}O\text{-}NO_2$ i $C_6H_5{\cdot}(CO)\text{-}O\text{-}O\text{-}NO_2$ oraz aldehydy: mrówkowy i octowy.

Istotą tworzenia się smogu fotochemicznego są reakcje fotochemiczne, polegające na utlenianiu się w atmosferze ziemskiej (pod wpływem katalitycznego działania światła słonecznego) węglowodorów w wyniku reakcji tlenu pochodzącego z tlenków azotu. Prowadzą one do wytworzenia wolnych rodników o charakterze utleniającym.

Różne węglowodory w zależności od składu chemicznego i budowy cząsteczki odznaczają się różną aktywnością w tworzeniu smogu fotochemicznego. Badania wykazały, że najbardziej aktywne w tym względzie są węglowodory nienasycone (dwuolefiny) o dwóch

podwójnych wiązaniach i wzorze chemicznym C_nH_{2n-2}, mniej aktywne są olefiny z jednym podwójnym wiązaniem o wzorze C_nH_{2n} i nafteny, a węglowodory aromatyczne, parafiny i izoparafiny nie wykazują w ogóle aktywności [2].

Pojazdy zasilane CNG w trojaki sposób wpływają na tworzenie warunków niesprzyjających powstawaniu smogu. Dzieje się tak poprzez:

- emisję wśród niespalonych węglowodorów w pojazdach zasilanych CNG głównie węglowodorów szeregu parafinowego o małej aktywności chemicznej;
- mniejszą łączną emisję węglowodorów do atmosfery zapewnioną w wyniku szczelnej konstrukcji układu paliwowego i poprzez mniejsze straty „parowania" paliwa.
- mniejszą emisję tlenków azotu;
- mniejszą emisję ozonu.

Przy pomocy zmian składu chemicznego paliwa, a ściślej składu, ilości i rodzaju węglowodorów emitowanych z silnika oraz kontrolowaną emisją CO i NO_x, można wpływać na czynniki odpowiedzialne za występowanie smogu fotochemicznego. Gaz ziemny (składający się głównie z metanu, a więc węglowodoru z szeregu parafinowego) jest paliwem prawie idealnym pod tym względem, bowiem nie stwarza on warunków korzystnych do występowania smogu.

Do pojawiania się smogu w atmosferze, oprócz niezbędnych stężeń reagentów, potrzebne są jeszcze odpowiednie warunki otoczenia, w szczególności wysoka temperatura i nasłonecznienie. Dlatego gaz ziemny może z tego punktu widzenia wydawać się paliwem bardzo atrakcyjnym dla aglomeracji miejskich leżących w ciepłej strefie klimatycznej i borykających się z problemem smogu (np. Kalifornia). Nie może przez to dziwić fakt, że w państwach dbających o ochronę środowiska, paliwa gazowe będą w najbliższej przyszłości promowane w celu większego upowszechnienia.

3. Toksyczne właściwości CNG i produktów powstałych z jego spalania na tle innych paliw

Węglowodory wchodzące w skład paliw silnikowych i te emitowane wraz ze spalinami są w większości toksycznymi związkami chemicznymi. Ich toksyczne właściwości są jednak zróżnicowane i zależą przede wszystkim od rodzaju wiązań międzyatomowych występujących w cząsteczce oraz składu atomowego.

Węglowodory nasycone szeregu metanowego, wykazujące największą ze wszystkich węglowodorów obojętność chemiczną, są jednocześnie silnymi narkotykami. Jednak ich toksyczne oddziaływanie jest niewielkie ze względu na ich małą rozpuszczalność w wodzie i we krwi. Niebezpieczne stężenie we krwi, groźne dla zdrowia i życia, może powstać jedynie w przypadku bardzo dużej zawartości par tych węglowodorów w powietrzu. W tych warunkach może nastąpić nawet ostre zatrucie i uduszenie wskutek zmniejszenia zawartości tlenu w powietrzu. Podobne do parafin właściwości wykazują cykloparafiny i nafteny.

Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce, wzrastają również własności narkotyczne węglowodorów nasyconych. Objawami zatrucia są najczęściej bóle głowy, senność i zawroty głowy.

Węglowodory nienasycone szeregu etylenowego (olefiny) działają również jak narkotyki, ale ich działanie jest słabsze (przy tym samym stężeniu), niż węglowodorów nasyconych. Jednak ze względu na wyższy współczynnik rozpuszczalności węglowodorów olefinowych w wodzie niż dla węglowodorów szeregu metanowego, węglowodory olefinowe mają silniejsze oddziaływanie narkotyczne niż węglowodory szeregu metanowego o tej samej liczbie atomów węgla, np. butylen działa jak narkotyk, drażni jednocześnie drogi oddechowe i ma ostry, nieprzyjemny zapach.

Węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe (monocykliczne), a zwłaszcza benzen,

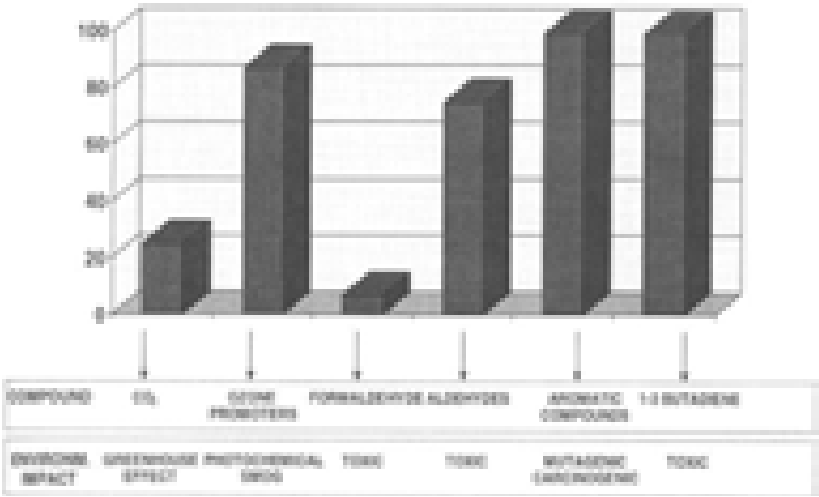
mają własności silnie toksyczne. W przypadku wysokich stężeń par benzenu w powietrzu (rzędu 60 mg/1) następuje prawie natychmiast utrata świadomości i śmierć w ciągu kilku minut, a po długotrwałym działaniu na ustrój par benzenu o niższym stężeniu, następują niebezpieczne zmiany w krwi i w narządach krwiotwórczych.

Węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe o skondensowanych układach pierścieniowych (np. 3,4-benzopiren) uważane są za rakotwórcze.

Ten krótki przegląd uświadamia, że potencjalnie najmniej szkodliwa jest emisja węglowodorów nasyconych. W tej grupie metan zawierający najmniej atomów węgla w cząsteczce jest najmniej trujący.

W spalinach silnika zasilanego metanem wśród niespalonych węglowodorów ponad 85 % stanowi metan [3]. Oznacza to, że rozpatrując wyłącznie strukturę i udziały masowe poszczególnych węglowodorów emitowanych wraz ze spalinami, można stwierdzić, że silniki o zapłonie iskrowym zasilane paliwami gazowymi (zwłaszcza gazem ziemnym) *charakteryzują się zdecydowanie najmniej toksycznymi właściwościami* w porównaniu z silnikami napędzanymi tradycyjnymi rodzajami paliw. W przypadku klasycznych benzyn silnikowych nie można uniknąć obecności w spalinach węglowodorów aromatycznych. Żeby temu zapobiec czyni się np. próby ograniczenia zawartości benzenu w paliwie. W silnikach o zapłonie samoczynnym w spalinach występują policykliczne węglowodory, które absorbowane na powierzchniach emitowanych cząstek stałych stają się bardzo niebezpiecznym czynnikiem kancerogennym.

Na rys. 1 pokazano, w jaki sposób gaz ziemny w porównaniu z benzyną wpływa na obniżenie nielimitowanej przepisami szkodliwej emisji. Każdy z zamieszczonych na rys 1 wykresów słupkowych prezentuje wartość procentową, o jaką zmniejszy się emisja danego składnika spalin. Z rys. 1 wynika, że zastosowanie gazu ziemnego jako paliwa powoduje obniżenie wskaźników emisji we wszystkich przedstawionych na tym rysunku kategoriach, czyli zmniejsza emisję CO_2, aldehydów, aromatów, butadienu i ozonu.



4. Emisja toksyn powietrza

Wśród nie limitowanej przepisami emisji wyróżnia się szereg powszechnie uznawanych kategorii, według których dokonuje się kompleksowej oceny emisji z silnika. Najczęściej analizowane są:

- emisja tzw. toksyn powietrza;

- emisja wywołująca powstawanie ozonu;
- emisja mierzona w innych cyklach jezdnych niż te najbardziej popularne (np. oprócz cyklu ECE w Europie czy FTP-75 w USA, wykonuje się cykl Supplemental Federal Test Procedure–US06 czy testy w niskich temperaturach) lub w oddzielnie mierzonych fragmentach cyklu oficjalnego (np. oddzielnie cykl miejski i pozamiejski w Europie czy „zimna" faza cyklu FTP-75);
- emisja wzmagająca efekt cieplarniany na Ziemi;
- łączna emisja par paliwa (nie tylko ta mierzona w komorze *SHED*).

Za emisję toksyn powietrza (ang. *Air Toxics Emissions*) uważa się w USA emisje tych zanieczyszczeń, które w nieodwracalny sposób wpływają na ludzkie zdrowie. Sporządzona przez EPA (*Environment Pollution Agency* – Agencja Ochrony Środowiska) lista czterech najsilniejszych toksyn pochodzących z ruchomych źródeł emisji obejmuje:

- Benzen;
- 1,3 Butadien;
- Formaldehyd;
- Aldehyd octowy;

Opracowany przez EPA wskaźnik toksyczności, zwany *Cancer Unit Risk Estimate* (w skrócie CURE), obrazuje wzrost zagrożenia chorobą nowotworową w wyniku wzrostu stężenia zanieczyszczenia ponad 1.0 $\mu g/m^3$, którą to wartość przyjęto za wartość odniesienia w procesie ciągłej ekspozycji człowieka przez całe życie (70 lat). W tablicy 1 zestawiono emisje drogowe obliczone dla dwóch paliw i dla różnych potencjalnych źródeł emisji z pojazdu do atmosfery. Wskaźnik CURE umieszczony w ostatniej kolumnie tablicy 1 został obliczony na podstawie łącznej masy wszystkich czterech oddzielnie analizowanych składników.

Tablica 1. Toksyczna emisja do atmosfery obliczona dla CNG i benzyny [4]

Rodzaj paliwa	Źródło emisji	Emisja [mg/milę]				Wskaźnik CURE
		Formaldehyd	Aldehyd octowy	Butadien	Benzen	
Benzyna	Układ paliwowy	0.244	0.050	0.004	0.212	0.750
	Paliwo	0.753	0.177	0.073	1.515	5.198
	Pojazd	1.000	0.384	0.496	5.947	24.348
	Razem	1.996	0.611	0.573	7.674	30.296
CNG	Układ paliwowy	1.342	0.172	0.005	0.148	2.471
	Paliwo	0.882	0.108	0.007	0.050	1.685
	Pojazd	1.987	0.147	0.010	0.064	3.539
	Razem	4.211	0.427	0.021	0.262	7.696

Jest wyraźnie widoczne, że dla wszystkich potencjalnych źródeł emisji CNG wykazuje w porównaniu z benzyną niższy poziom toksyczności emisji, wyrażony niższą wartością wskaźnika CURE. Wniosek taki można sformułować nawet mimo tego, że wśród omawianych wyników w przypadku CNG zanotowano wzrost emisji aldehydów.

W tablicy 2 przedstawiono wyniki tej samej analizy, co omówiona powyżej, lecz rozszerzoną na większą liczbę paliw. W grupie przedstawionych tu źródeł zasilania oczywiście bezkonkurencyjny jest napęd elektryczny, ale paliwa gazowe (CNG i LPG) zdecydowanie najlepiej prezentują się na tle innych paliw. Zwraca uwagę fakt, że mieszanka benzyny z etanolem zwiększa wartość wskaźnika toksyczności CURE, co stoi w sprzeczności z rozpowszechnianą szeroko opinią jakoby benzyna z dodatkiem bioetanolu była paliwem

czystszym ekologicznie. Dodatek toksycznego metanolu do benzyny w wyniku mniejszej emisji butadienu znacznie poprawia wskaźnik CURE.

Tablica 2. Toksyczna emisja do atmosfery obliczona dla wybranych paliw [4]

Rodzaj paliwa	Emisja [mg/milę]				Wskaźnik CURE
	Formaldehyd	Aldehyd octowy	Butadien	Benzen	
Benzyna	1.996	0.661	0.573	7.674	30.296
Olej napędowy	1.653	0.564	0.582	4.718	27.089
CNG + Olej napędowy	5.279	0.510	0.027	0.300	9.603
CNG	4.211	0.427	0.021	0.262	7.695
LPG	1.682	0.431	0.106	0.630	6.954
15% metanolu + 85% benzyny	6.943	0.286	0.113	1.328	16.104
15% etanolu + 85% benzyny	6.695	9.343	0.499	1.682	31.487
Pojazd elektryczny	0.713	0.128	0.048	0.217	2.995
Pojazd hybrydowy	1.356	0.578	0.328	2.768	16.104

Z opublikowanych [5] przez *South-Coast Air Quality Management District* wyników badań nad przyczynami zachorowań w rejonie Los Angeles na choroby nowotworowe spowodowane zanieczyszczeniami powietrza, za przyczyny ryzyka zachorowania na tę chorobę uznano w 71 % sadzę pochodzącą z silników o ZS, w 8 % 1,3 butadien, w 7 % benzen w 3 % karbonyle, a 11 % pozostałe zanieczyszczenia (przede wszystkim ze źródeł stacjonarnych). W świetle tych badań w zupełnie inny sposób należy patrzeć na silnik o zapłonie iskrowym zasilany CNG. Brak emisji cząstek stałych i sadzy w spalinach oraz mniejsza blisko dwudziestokrotnie emisja butadienu i benzenu czynią ten rodzaj silnika naprawdę „czystym”.

5. Zdolność do tworzenia ozonu

Jedną z zalet metanu jest jego mała aktywność chemiczna. W tablicy 3 przedstawiono reaktywność węglowodorów znajdujących się wśród produktów spalania wybranych paliw, wyrażającą się ich zdolnością do brania udziału w takich reakcjach chemicznych, w których efekcie wytwarza się ozon. Pojazdy zasilane CNG charakteryzują się niską zdolnością do

Tablica 3. Wyniki obliczeń potencjalnej emisji ozonu w cyklu jezdnym FTP-75 dla różnych paliw [7]

Rodzaj paliwa	Reaktywność [g O_3/g OG[1]]	Reaktywność [g O_3/g NMOG[2]]	Zdolność tworzenie ozonu [g O_3/milę]
CNG	0,11	1,91	0,06
LPG	1,14	1,34	0,24
15% metanolu + 85% benzyny	1,21	1,27	0,48
15% etanolu + 85% benzyny	2,16	2,61	0,54
Benzyna	2,62	3,17	0,53

[1] OG – gazy organiczne;
[2] NMOG – niemetanowe gazy organiczne.

tworzenia ozonu ze względu na niską aktywność chemiczną (reaktywność) emitowanych węglowodorów.

6. Emisja powstała w wyniku parowania paliwa

W silniku zasilanym benzyną stosunkowo duże znaczenie dla całkowitej oceny emisji węglowodorów z pojazdu ma emisja par paliwa. Ocenia się, że w Kalifornii około 50 % emisji węglowodorów z pojazdów odbywa się w wyniku parowania paliwa [6]. Pamiętać należy, że o ile wielkość masy emisji z układu wydechowego pojazdu zależy ściśle od przebiegu pojazdu, o tyle emisja par paliwa z pojazdu nie jest już tak ściśle związana z faktem, czy ten pojazd w ogóle jeździ. W porównaniu z silnikiem zasilanym CNG, gdzie układ paliwowy silnika jest absolutnie szczelny i napełnianie butli gazowych odbywa się przy znikomej ucieczce gazu do atmosfery, w silnikach benzynowych mamy do czynienia z większą emisję par paliwa podczas eksploatacji pojazdu (także w czasie postoju) i w czasie tankowania . Wszystko to sprawia, że liczona w sposób ciągniony emisja par paliwa w silniku zasilanym CNG jest o ponad 70 % mniejsza niż w przypadku zasilania benzyną. To bardzo duża różnica, zwłaszcza biorąc pod uwagę różnice w toksycznych właściwościach obu rodzajów emisji (gaz ziemny i benzyna).

7. Wnioski

Silnik o zapłonie iskrowym zasilany CNG, w porównaniu z silnikiem benzynowym charakteryzuje się kilkukrotnie niższą emisją toksyn wywołujących choroby nowotworowe oraz niższą emisją związków sprzyjających powstawaniu zjawiska smogu. Z tego względu silnik ten można uznać za czystszy ekologicznie od silników zasilanych benzyną lub olejem napędowym.

Literatura

[1] E.M. Bulewicz: *„Smog fotochemiczny”*, III Seminarium Naukowe Procesów Spalania, Radom 1998.

[2] M. Berhardt, J. Michałowska, St. Radzimirski: „*Motoryzacyjne skażenie powietrza”*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1982.

[3] M. Ferrera, R. Rinolfi i inni: *“Development of CNG Environmentally Friendly Vehicles”*, 23rd International Scientific Conference on Combustion Engines KONES’97, September 16-19, 1997 Bielsko-Biała.

[4] J. Winebrake, D.He, M. Wang, Argonne National Laboratory Report No. ANL/ESD-44.

[5] South-Coast Air Quality Management District: *”AQMD’s Multiple Air Toxics Exposure Study – Mates II”*, http:/www.aqmd.gov/mateii/Exec_Summary/ExecutSummary.htm.

[6] Toshiyuki Suga, Tadashi Muraishi, Robert Bienenfeld: *“Potential of Low-Emission Natural Gas Vehicle for the 21st Century”*. Materiały z konferencji NGV 2000, Jokohama.

[7] Alex Lawson: *“How Green is my NGV”*. Materiały z konferencji NGV 2002, October 8-10, 2001, Washington.