

vollständige überarbeitete und erweiterte Auflage, 2002. – S. 443. 2. Фомин Ю.Я. Гидродинамический метод расчета топливных систем дизелей с использованием ЭЦВМ – М.: Машиностроение, 1973. – 144 с. 3. Кузнецов Т.Ф., Колесник И.К., Василенко Г.Л. Тория и метод расчета на ЭВМ процесса впрыска вязкого сжимаемого топлива в цилиндр дизеля // Сб. «Двигатели внутреннего сгорания». – Харьков: изд-во ХГУ, 1968. – Вып. 7. – С.105-117. 4. Грехов Л.В., Иващенко Н.А., Марков В.А. Топливная аппаратура и системы управления дизелей: Учебник для вузов. – М.: Легион-Автодата, 2004. – 344 с. 5. Врублевский

А.Н., Григорьев А.Л., Грицюк А.В., Денисов А.В., Щербаков Г.А. Особенности математического моделирования гидромеханических процессов электрогидравлической форсунки // Двигатели внутреннего сгорания. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. – №1. – С.44-52. 6. Марченко А.П., Прохоренко А.А., Мешков Д.В. Математическое моделирование процессов в электрогидравлической форсунке системы Common Rail в среде MATLAB/Simulink // Двигатели внутреннего сгорания. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – №1. – С.98-101.

УДК 621.43

В.А. Звонов, д-р техн. наук, М.П. Гиринович, канд. техн. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В УСЛОВИЯХ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ ДИЗЕЛЯ

Наибольший экологический ущерб от выбросов вредных веществ, образующихся в камере сгорания дизеля, приходится на оксиды азота (NO_x), основную массу которых составляет монооксид азота (NO). В зависимости от процессов, приводящих к образованию NO , выделяют следующие механизмы:

- «термический»;
- «быстрый»;
- « N_2O »;
- «топливный».

Образование NO по «термическому» механизму происходит в зоне продуктов сгорания при высокой температуре в результате окисления атмосферного азота свободным кислородом.

«Быстрые» NO образуются непосредственно в зоне горения углеводородных топлив в результате связывания молекул азота углеводородными радикалами.

Формирование NO по механизму « N_2O » происходит через предварительное образование закиси азота (N_2O).

«Топливные» NO образуются в процессе горения в результате частичного окисления азотсодер-

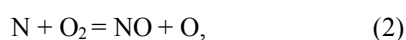
жащих соединений топлива. В дизельном топливе этих компонентов крайне мало (не более 0,007–0,01 %), и они не оказывают существенного влияния на процесс образования NO [1]. В расчетной части работы данный механизм не рассматривался, поскольку его значимостью можно пренебречь.

В условиях, характерных для образования оксидов азота в камере сгорания современного дизеля ($\alpha \sim 1$, $T = 2400\text{--}2800$ К, $\phi = 2\text{--}4$ мс [$\phi \approx 10\text{--}25$ °ПКВ при $n = 1000$ мин⁻¹]), основная масса NO формируется по «термическому» механизму Зельдовича [2]. Поэтому при разработке рабочих процессов перспективных дизелей стремятся уменьшить максимальную температуру в зоне продуктов сгорания. Это может привести к увеличению вклада других механизмов образования NO , поскольку воздействие температуры на них может быть не столь значимым.

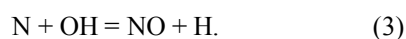
Для оценки вклада «быстрого» и « N_2O » механизмов образования NO в условиях камеры сгорания перспективного двигателя необходимо проведение детального анализа.

Образование NO по «термическому» механизму

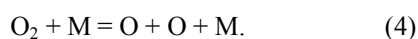
Образование оксидов азота по «термическому» механизму происходит за фронтом пламени в зоне продуктов сгорания по цепному механизму Зельдовича [2]:



Иногда добавляют еще одну реакцию:



Определяющей является реакция 1, скорость которой зависит от концентрации атомарного кислорода. Для ее осуществления необходимы значительные энергетические затраты ($E = 314$ кДж/моль). Помимо этого необходима энергия для образования атомарного кислорода ($E = 494/2$ кДж/моль):

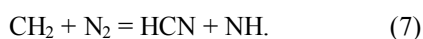
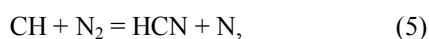


Высокий энергетический уровень этих реакций и объясняет сильную зависимость «термического» механизма образования NO от температуры.

При проведении расчетов образования NO в камере сгорания ДВС по «термическому» механизму концентрации атомарного азота и кислорода определяются исходя из условий равновесия основных компонентов продуктов сгорания, так как скорость окисления N_2 по данному механизму значительно меньше скорости сгорания углеводородного топлива [2].

«Быстрый» механизм образования NO

Впервые гипотезу об активном участии углеводородных радикалов в процессе образования NO высказал Фенимор [3]. Им была предложена схема связывания молекулы азота радикалами CH и CH_2 :



Энергетические затраты, необходимые для осуществления реакций 5–7 малы, поэтому взаимо-

действие по ним может осуществляться даже при низкой температуре.

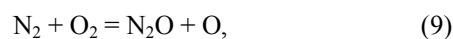
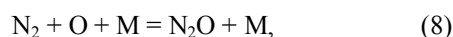
Далее образовавшиеся азотные соединения быстро окисляются до NO: N, взаимодействуя с OH по реакции 3, образует оксид азота, а HCN превращается в NO через промежуточное образование азотсодержащих соединений (CN, NCO, NH) [4].

Образование NO по «быстрому» механизму происходит значительно быстрее, чем по «термическому», поэтому при рассмотрении процесса окисления N_2 по данному механизму нельзя пренебрегать влиянием сверхравновесных концентраций продуктов сгорания. Для проведения расчетов необходимо использование кинетической схемы, описывающей процессы сгорания углеводородного топлива и формирования NO по «быстрому» механизму.

Образование NO по механизму « N_2O »

Быстрое образование NO не всегда обусловлено взаимодействием N_2 с углеводородными радикалами. Увеличение скорости формирования NO было обнаружено в бедных и умеренно богатых водородовоздушных пламенах ($\phi = 0,9 + 1,4$) при $T \approx 2000$ К [5].

Для описания этого процесса был предложен механизм « N_2O », который заключается в первоначальном образовании закиси азота (N_2O) [5]:



который далее окисляется до NO:

**Методика проведения расчетов**

Описание кинетики горения дизельного топлива представляет существенные затруднения. Поэтому при построении детального кинетического механизма (ДКМ) сгорания используется общепринятый подход, применяемый при описании развитого

горения сложных углеводов. Он заключается в двухфазном представлении процесса сгорания:

1) Первая фаза – происходит очень быстрый распад молекулы сложного углеводорода на радикалы и молекулы, число атомов углерода в которых не превышает двух–трех;

2) Вторая фаза – основной процесс сгорания, который описывается на основе наиболее полно и достоверно изученного ДКМ сгорания простейшего углеводорода – метана (CH_4).

Исходя из этого, для проведения предварительных исследований образования оксидов азота был использован ДКМ сгорания метана (CH_4). Кинетическая схема образования NO при сгорании метана, построенная на основе кинетической схемы проф. Басевича В.Я., была взята из работ отечественных ученых Бочкова М.В. и Ловачева Л.А [6]. Она состоит из 196 реакций и определяет концентрации 33 компонентов (CH_4 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , CH , CH_2 , CH_3 , CH_3O , CH_2O , CHO , CO , CO_2 , H , Na , H_2O , H_2O_2 , HO_2 , O , O_2 , OH , N_2 , N , NO , NO_2 , N_2O , HNO , NH , HCN , CN) на каждом временном шаге.

Вычисление количества оксидов азота, образовавшихся по «быстрому» и « N_2O » механизмам, определялось по результатам реакций распада атмосферного азота N_2 по соответствующим направлениям, так как разделить полностью всю цепочку химических реакций отдельных механизмов достаточно сложно в силу их взаимодействия. Такой подход оправдывается тем, что разложение молекулы N_2 является наиболее сложным процессом, и он является ключевым для всех механизмов. Вклад механизмов образования оксидов азота определялся как соотношение количества N_2 , распавшегося по реакциям, включенным в данный механизм, к общему количеству разложившегося N_2 .

Для сопоставления результатов расчетов образования NO, выполненных по ДКМ, также проводи-

лись расчеты по двухзонной модели проф. Звонова В.А. [3], в основу которой положена теория «термического» механизма Зельдовича. Равновесные концентрации O и N определялись исходя из условия равновесия 18 компонентов продуктов сгорания: CH_4 , C, CO, CO_2 , H, H_2 , H_2O , O, O_2 , O_3 , OH, N_2 , N, NO, NO_2 , NH_3 , HNO_3 , HCN.

Для проведения анализа значимости механизмов образования оксидов азота в камере сгорания перспективного дизеля, диапазон параметров α и T, характерных для условий формирования NO в цилиндре современного дизеля ($\alpha \sim 1$, $T = 2400\text{--}2800$ К) был расширен до значений $\alpha = 0,8\text{--}1,6$ и $T = 1800\text{--}2800$ К, который характеризует условия в цилиндре дизеля при различной организации процесса сгорания. Из-за слабого влияния давления на процесс образования NO данный фактор был исключен из анализа. Все расчеты проводились при постоянном $P = 10$ МПа. Расчетный интервал времени $\tau = 4$ мс ($\varphi \approx 24$ °ПКВ при $n = 1000$ мин⁻¹) – типичное время образования оксидов азота в транспортных дизелях.

Для удобства анализа воздействия α и T на процесс образования NO эти параметры принимались постоянными во времени для каждого расчета.

Результаты расчетов

Пример результатов расчетов, полученных при использовании ДКМ и модели Звонова, в которой NO рассчитывается исходя из предположения о равновесном составе продуктов сгорания, представлен на рис.1 ($\alpha = 1$, $T = 2600$ К).

Видно, что по мере приближения к равновесию, концентрации NO, полученные двумя методами, сходятся. Было получено также совпадение концентраций остальных компонентов продуктов сгорания (O, OH, H и т.д.), равновесие которых достигается раньше, что еще раз подтверждает правильность построения ДКМ и достоверность полученных результатов.

Существенное расхождение наблюдается на участке времени $\phi < 3 \cdot 10^{-4}$ с ($\pi = 2$ °ПКВ при $\pi = 1000$ мин⁻¹), что объясняется образованием NO по «быстрому» механизму, включенному в ДКМ.

Также на рис.1 видно, что формирование NO по

«быстрому» механизму происходит на очень коротком временном интервале $\phi < 10^{-5}$ с. При уменьшении β и T продолжительность этого процесса несколько увеличивается.

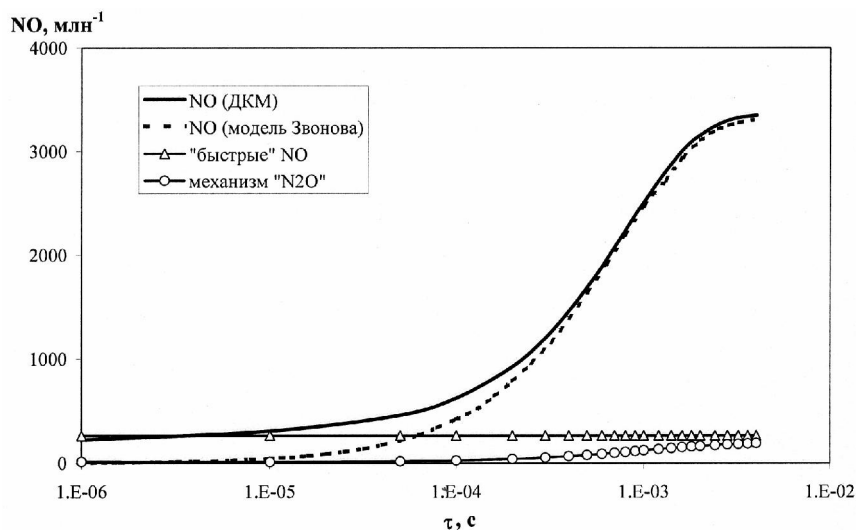


Рис.1. Результаты расчетов образования NO, полученные с использованием ДКМ (неравновесные концентрации продуктов сгорания) и модели Звонова (равновесные концентрации продуктов сгорания)

Формирование NO по механизму «N₂O» в рассматриваемых условиях совпадает по времени с образованием NO по «термическому» механизму. Однако снижение температуры гораздо слабее влияет на скорость реакций механизма «N₂O», чем «термического», поэтому при уменьшении T его роль будет увеличиваться.

Результаты расчетов вкладов «быстрого» и «N₂O» механизмов образования NO на момент времени $\phi = 4$ мс представлены на рис. 2 и 3.

Значимость «быстрого» механизма увеличивается при уменьшении β и T . При $\beta \sim 1$ и $T < 2200$ К его роль становится определяющей. Наиболее характерным условием образования «быстрых» NO является низкое значение $\beta = 0,8$ при $T = 2300-2600$ К. При этих условиях формирование основной массы NO происходит по «быстрому» механизму, причем из-за высокой скорости этого процесса достигаются

сверхравновесные значения NO, которые далее более медленно снижаются до равновесных при восстановлении NO по «термическому» механизму

При низких температурах и бедных смесях существенный вклад может вносить механизм «N₂O», до 40 % при $\beta = 1,6$ и $T = 1800$ К (см. рис. 3).

По результатам проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1) Важную роль «быстрый» механизм образования NO играет при низких значениях $\beta < 0,9$, а также $T < 2400$ К. Формирование NO по нему происходит главным образом за достаточно короткое время $\phi < 5 \cdot 10^{-5}$ с ($\phi \approx 0,3$ °ПКВ при $\pi = 1000$ об/мин);

2) Вклад механизма «N₂O» становится существенным при бедных смесях и низких температурах (до 40 % при $\beta = 1,6$ и $T = 1800$ К). Характерное время формирования NO по данному механизму сопос-

тавимо со временем образования NO по «термическому» механизму при высоких температурах, т.е. $\phi \approx 4$ мс. При уменьшении T оно несколько увеличивается;

3) Для оценки вклада «быстрого» и «N₂O» механизмов образования NO при условиях, которые имеют место в продуктах сгорания топлива в цилин-

дре перспективного дизеля (при работе на альтернативных топливах, при использовании высокого уровня рециркуляции отработавших газов, при гомогенизации топливовоздушной смеси) предусмотрено проведение дополнительных расчетов на основе ДКМ для различных режимов работы двигателя.

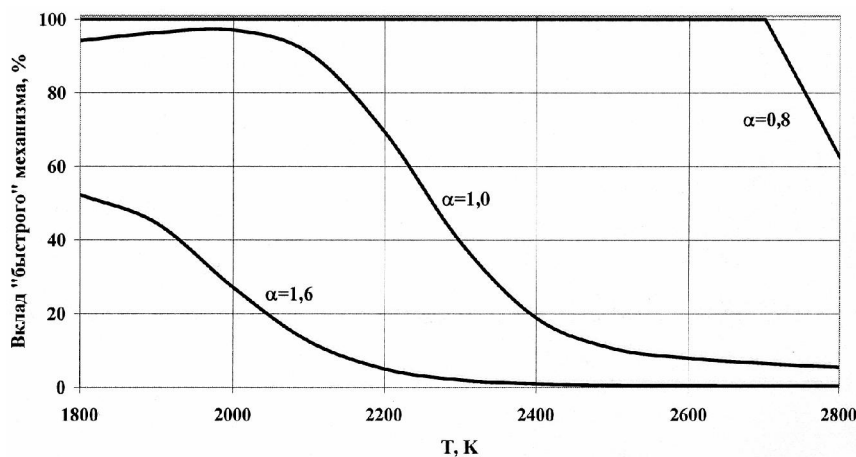


Рис. 2. Вклад «быстрого» механизма ($\phi = 4$ мс)

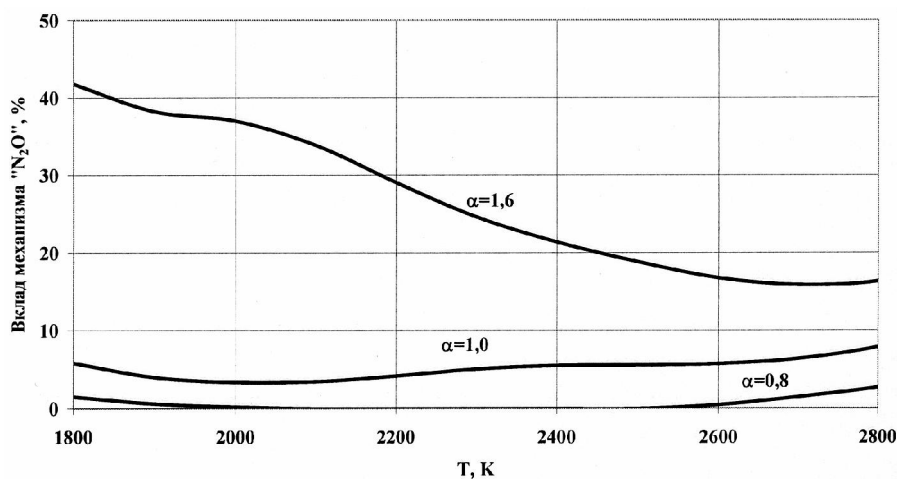


Рис. 3. Вклад механизма «N₂O» ($\phi = 4$ мс)

Список литературы:

1. Звонов В.А., Заиграев Л.С. и др. Экология автомобильных двигателей внутреннего сгорания: Учебное пособие / Под ред. Звонова В.А. - Луганск: Изд-во ВНУ им. О.Даля, 2003. - 275 с. 2. Звонов В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. Изд. 2-е перераб. - М.: Машиностроение, 1981. - 160 с. 3. Fenimore C.P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. P. I. // In: 13-th symposium of combustion. - The Combustion Institute, 1971.-P.373-380. 4.

Miller J.A., Bowman C.T. Mechanism and modeling of nitride. Chemistry in Combustion. Prog. Energy Combustion Science, 1989, v. 15, p. 287-338. 5. Homer J.B., Sutton M.M. Nitric oxide formation and radical overshoot in premixed hydrogen flames. - Combustion and Flames - 1973 - v. 20, № 1 - p. 71-75. 6. Бочков М.В., Ловачев Л.А., Хвиевич С.Н. Образование оксида азота (NO) при распространении ламинарного пламени по гомогенной метанвоздушной смеси. // ФГВ - т. 34 - 1998 - № 1.