

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СГОРАНИИ ТОПЛИВОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В СУДОВЫХ ДИЗЕЛЯХ

Берестовой И.О.

Одесская национальная морская академия,

Литвиненко В.П., Крючкова Е.Н.

Азовский морской институт Одесской национальной морской академии

В статье рассматриваются пути и условия образования оксидов азота в процессе горения топлива. Приведена зависимость, которая позволяет рассматривать количество выбросов оксидов азота в зависимости от параметрических характеристик и эксплуатационных режимов работы двигателя.

Ключевые слова: ДВС, горение топлива, выбросы оксида азота, время сгорания.

Введение. В современных условиях все более жестко проявляются требования к выбросам вредных веществ в атмосферу. К такому выводу можно прийти, если сопоставить динамику требований к содержанию вредных веществ в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания (ДВС), разработанных при Комитете внутреннего транспорта ООН [1].

Так, в частности, если еще в 1996 году для наземного транспорта, оснащенного дизельными двигателями, выбросы по оксидам азота составляли 0,7 г/км, то уже в 2010 году такая норма составляла 0,25 г/км. Аналогичные требования содержатся в конвенции МАРПОЛ 73/78 относительно эксплуатации судовых дизелей и регламентирующие выбросы оксидов азота в зависимости от числа оборотов двигателя. Например, этими требованиями регламентируются выбросы NO_x в пределах 17 г/кВтч, при числе оборотов двигателя не менее 130 об/мин. Кроме этого, по требованию отдельных стран при заходе в порты, на основании региональных требований вводятся ограничения по применению тяжелых топлив, с целью защиты атмосферы. Таким образом, вопрос о снижении выбросов оксидов азота в атмосферу является актуальным и требует разработки современных методов, направленных на его решение.

Целью представленной статьи является исследование процессов образования оксидов азота в зависимости от конструктивных особенностей двигателей внутреннего сгорания, с учетом параметрических характеристик сгорания топливовоздушной смеси.

Актуальность исследования. Локально, рассматриваемую проблему, в современных условиях предлагается решать за счет реализации различных мероприятий: использования трехкомпонентного каталитического нейтрализатора; применения водотопливной эмульсии; десятипроцентной рециркуляции выхлопных газов, которая приводит к возрастанию дымности; уменьшения угла опережения подачи топлива, которое приводит к ухудшению экономических показателей работы; перехода на природный газ, что, с использованием нейтрализатора приводит к снижению выбросов оксидов азота примерно в 10 раз и сажистых частиц в 2 раза.

Перечень таких мероприятий может быть продолжен, однако необходимо заметить, что в преобладающем большинстве, такие методы оказались в недостаточной степени апробированными, а часть из них требует значительных затрат. В тоже время, заметим, что еще не существует комплексной оценки (или критерия) эффективности методов улучшения экологических показателей судовых дизелей. Имеющиеся методики позволяют сделать только относительные оценки эффективности средств снижения выбросов.

Основная часть. В общем виде все технические решения, направленные на снижение выбросов оксидов азота можно выделить в три, наиболее характерные группы:

совершенствование конструкции дизелей и точная регулировка параметров; применение каталитических нейтрализаторов и других средств очистки отработавших газов; улучшение состава топлива.

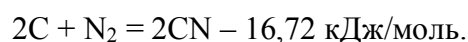
Проблеме образования оксидов азота посвящено значительное количество работ, однако наиболее характерными, в определенном смысле основополагающими, являются работы Я. Б. Зельдовича [2] и С. Фенимора [3].

Основные положения разработанной Я. Б. Зельдовичем, так называемой, термической теории образования оксидов азота отображаются в некоторых постулатах:

1. Окисление азота происходит за фронтом пламени в зоне продуктов сгорания;
2. Выход оксидов азота определяется максимальной температурой горения, концентрацией азота и кислорода в продуктах сгорания и не зависит от химической природы топлива, участвующего в реакции;
3. Окисление азота происходит по цепному механизму. Скорость процесса определяется реакцией взаимодействия атомарного кислорода с молекулой азота. Энергетический барьер этой реакции складывается из двух составляющих – энергии, требующейся для образования одного атома кислорода и энергии активации реакции атома кислорода с молекулой азота. Таким образом, энергия активации определяется соотношением – $E = 494/2 + 314 = 561 \text{ кДж/моль}$;
4. Скорость образования NO определяется, главным образом, концентрацией атомарного кислорода и константой скорости прямой реакции – $V_{\text{NO}} = 2K_1C_{\text{O}}C_{\text{N}_2}$;
5. Выход оксидов азота зависит от скорости охлаждения продуктов сгорания;
6. В «бедных» смесях выход NO определяется максимальной локальной температурой сгорания, т.е. кинетикой ее образования, в то время как в «богатых» смесях выход NO перестает зависеть от максимальной температуры сгорания и определяется кинетикой разложения образовавшихся оксидов азота;
7. Концентрация оксидов азота не превышает равновесную концентрацию при максимальной локальной температуре сгорания;
8. Неравномерное распределение температуры в зоне продуктов сгорания заметно влияет на выход NO при горении «бедных» смесей и слабо – при горении «богатых» смесей.

Наряду с «термическими» оксидами азота были замечены факты быстрого образования оксидов – за время 10^{-4} с, в процессе сгорания стехиометрической метановоздушной смеси и в других реакциях. По этой причине они были названы «быстрыми». «Быстрые» оксиды азота образуются непосредственно во фронте ламинарного пламени на участке, составляющем 10% ширины фронта пламени. Процесс образования начинается уже у передней границы фронта пламени в области температур около 1000 К.

Механизм образования таких оксидов предложен С. Фенимором: молекулы азота связываются радикалами CH_2 , CH и C_2 в реакциях с очень малыми энергетическими затратами.



Далее атомы азота взаимодействуют с OH или O_2 , что ведет к дополнительному образованию NO. Цианосодержащие компоненты окисляются кислородсодержащими веществами. Указанный механизм получил подтверждение при исследовании образования NO в очень богатых углеводородовоздушных смесях (коэффициент избытка воздуха меньше или равен 0,65). Выход «быстрых» оксидов азота мало зависит от температуры горения и сильно от соотношения топливо-воздух.

Источниками образования оксидов азота в отработавших газах провидимому являются и азотсодержащие соединения, входящие в состав топлив. Топочный мазут содержит 0,3-0,5% азота; моторное топливо 0,12-13% азота; дизельное топливо 0,007- 0,01% азота.

В дистиллятных топливах азот присутствует в виде аминов и гетероциклических соединений. Эти вещества распадаются в процессе пиролиза в предпламенной зоне до азотсодержащих соединений с малой молекулярной массой: NH_3 ; HCN ; CN и других, которые в свою очередь реагируют с кислородсодержащими веществами с образованием NO . Параллельно протекает процесс образования N_2 , однако процесс его образования незначителен. Окисление протекает достаточно быстро, за время, соизмеримое со временем горения. Выход оксидов азота зависит от состава горючей смеси: для бедных и стехиометрических смесей выход заметно выше, чем для богатых; и мало зависит от температуры, в отличие от окисления атмосферного азота.

Механизмы образования «быстрых» оксидов азота и оксидов из топливных смесей близки по своей природе, [3, 4].

Для правильного описания закономерностей эмиссии NO_x по мнению авторов, необходимо в первую очередь учитывать неоднородность состава топливовоздушной смеси в камере сгорания, т.е. принимать во внимание кинетику процесса смешения, разделяя ее по времени структурно выделенных процессов. Следует учитывать продолжительность протекания процессов, связанных со сгоранием топливовоздушных смесей.

К временам, определяющим процесс горения и эмиссию вредных веществ относят: время испарения или горения капель топлива, пропорциональное квадрату времени диффузии – $T_{\text{исп}}$; время смешения паров горючего с продуктами сгорания в зоне обратных токов – $T_{\text{см}}$; время смешения горючего газа и продуктов сгорания с воздухом – $T_{\text{смв}}$; время задержки воспламенения и горения гомогенной топливно-воздушной смеси – $T_{\text{нс}}$; время окисления азота – T_{NO_x} .

Эксперимент показал, что для сгорания распыленного жидкого топлива время смешения горючего газа и продуктов сгорания с воздухом – $T_{\text{смв}}$ приблизительно равно 10мс при давлении $P=10\text{МПа}$ и температуре $T=700^0\text{К}$, $T_{\text{смв}} \approx 10\text{мс}$. Это время – $T_{\text{смв}}$ гораздо больше времени протекания химических процессов, связанных с задержкой воспламенения и горения смесей – $T_{\text{нс}} = (0,13 \div 0,40)$ мс. Скорость смешения много меньше скорости химических реакций. Процесс горения распыленного жидкого топлива подобен турбулентному диффузионному горению. В этом случае NO образуется в значительном количестве только когда T_{NO} меньше $T_{\text{смв}}$, что выполняется при условии когда эквивалентное отношение топлива и воздуха – α_{O} в первичной зоне сгорания находится в пределах $0,95 \div 1,0$.

Время испарения и горения капель топлива – $T_{\text{исп}}$ зависит от размера капель топлива и для стехиометрических смесей, в зависимости от диаметра капель варьирует от 9,8 мс для капель диаметром 150 мкм до 0,2 мс для капель диаметром 10 мкм.

Экспериментально путем варьирования топлив, параметров камер сгорания и режимов сгорания, было показано, что в случае сгорания распыленного жидкого топлива, индекс эмиссии оксидов азота может быть определен по эмпирическому выражению:

$$ИЭ_{\text{NO}_x} = \frac{0,73T_{\text{смв}}}{(T_{\text{NO}} + 0,1T_{\text{исп}})} + 0,2 \quad (1)$$

В тоже время, индекс эмиссии оксидов азота – $ИЭ_{\text{NO}_x}$ может быть определен по отношению потока – P_{NO_x} к расходу топлива – Q .

Принимая во внимание отмеченные особенности теории образования оксидов азота, в современных условиях, с целью снижения их выбросов разработаны некоторые рекомендации. К таким рекомендациям, например, можно отнести следующие:

уменьшение времени испарения и горения капель топлива, за счет лучшего распыливания; сокращение времени смешивания топлива с воздухом, что приводит к возрастанию скорости выгорания смеси; предварительное смешение топлива с воздухом, перед подачей его в камеру сгорания. Однако следует заметить, что большая часть из них в малой степени согласуется с особенностями конструкции и эксплуатации двигателей. Одной из причин, приведших к такому положению, по-видимому, является отсутствие должной теоретической проработки вопроса на стыке особенностей образования оксидов азота и процессов, связанных со сгоранием топлива в цилиндрах двигателей. По этой причине нами была предпринята попытка подвергнуть анализу приведенные особенности образования оксидов азота на предмет возможной разработки некоторой теоретической основы, базирующейся на принципах сопоставления процессов.

Отметим противоречивость суждений поясняющих механизм образования оксидов азота. В одном случае по Зельдовичу образование оксидов не зависит от химической природы топлива, в другом же случае, делается акцент на том, что источником образования оксидов являются азотсодержащие соединения, входящие в состав топлива. Хотя в обоих случаях не отрицается первичность влияния температуры на условия протекания реакций.

С точки зрения кинетики процессов сгорания в цилиндрах двигателя наибольший интерес на наш взгляд представляют особенности образования оксидов за фронтом пламени, в зоне продуктов сгорания, скорость образования оксидов, состав топливной смеси (бедная и богатая смеси), условия диссоциации – распыления и горения, а также длительность горения и продолжительность эмиссии вредных веществ. Такая особенность подхода к рассматриваемому вопросу объясняется тем, что, как это следует из результатов исследований, сгорание топливовоздушной смеси в современном дизеле протекает в условиях значительной турбулентности, которая достигается за счет использования различных конструктивных решений. Это обстоятельство исключает возможность рассматривать образование оксидов в некотором относительно четко обозначенном фронте пламени. Да и сам фронт пламени крайне сложно здесь обозначается. Сгорание топливовоздушной смеси в цилиндре двигателя происходит в некотором ограниченном объеме, точнее сказать в части объема цилиндра, в пространстве между днищем поршня и камерой сгорания или крышкой цилиндра. Причем пламенем покрывается от 25 до 65% площади днища поршня [5]. Такое свойство распространения пламени в цилиндре двигателя, по-видимому, может быть объяснено, по меньшей мере, двумя специфическими особенностями. Образованием комплексных волн за счет отражения звукового и светового потоков от стенок втулки цилиндра, а также за счет возникновения электромагнитного поля, образуемого за счет ионизации пламени взаимодействующего с катализатором, в роли которого выступают детали цилиндропоршневой группы. Так, что применительно к дизелю, можно говорить о наличии условий образования оксидов не во фронте пламени, а в пространстве между днищем поршня, втулкой и крышкой цилиндра. Безусловно, в этой области присутствуют зоны с температурой более 1000 °K и наблюдаются значительные перепады температур, в которых характерно образование оксидов.

Не менее важным аспектом, является продолжительность эмиссии вредных веществ и сгорания топлива в цилиндрах двигателя. Как следует из выше приведенных данных, продолжительность времени эмиссии определяется значениями порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$ с. Причем, определяющим показателем здесь является период диффузии, протекание которой характеризуется углом опережения впрыска топлива, или, как это принято обозначать продолжительностью индукции. Так что можно отметить, что сокращая период индукции, достигается и понижение вероятности возникновения оксидов азота. В этом случае, нам потребуется организовать процессы воспламенения топливовоздушной смеси в цилиндре двигателя у верхней мертвой точки, что и предусмотрено в идеальном цикле Дизеля. К сожалению, однако, здесь мы вынуждены

констатировать, что реализация такого идеального цикла Дизеля до настоящего времени в современных двигателях еще не реализуется, хотя и имеются определенные практические наработки в этой области, [6]. В тоже время, решение такой задачи может быть поставлено в теоретическом контексте. В общем виде, оптимум решения такой задачи отобразится соотношением:

$$t_s \geq t_d \leq t_u \quad (2)$$

где t_s – продолжительность эмиссии, с; t_d – продолжительность диффузии, с; t_u – продолжительность индукции, с.

На первый взгляд, приведенное соотношение (2) представляется нелогичным, поскольку совершенно очевидным является факт того что эмиссия вредных веществ не может происходить вне связи с диффузией и она является составной частью диффузии. Но это противоречие устраняется, если принять во внимание, что сама диффузия оказывается регулируемой за счет использования технических решений позволяющих влиять на ее продолжительность.

Рассмотрим приведенное соотношение продолжительности периода эмиссии по отношению к общему времени процесса сгорания топлива в формальном виде. В соответствии с приведенными выше обозначениями имеем:

$$T_{исп} + T_{см} + T_{сmb} + T_{ис} + T_{NOx} = T_{проц} \quad (3)$$

Заметим, что нами ранее был сделан вывод в отношении времени цикла для четырехтактного дизеля [7], который выражен в виде зависимости:

$$T_{ц} = 78,5 \frac{D^2 HP_e}{N_e}, \quad (4)$$

где D – диаметр цилиндра, м; H – ход поршня, м; P_e – среднее эффективное давление, МПа; N_e – мощность двигателя, кВт.

Учитывая, что вероятность образования стойких соединений оксидов азота в такте сжатия и такте выпуска не значительна, то время процесса определяется:

$$T_{проц} = 39,25 \frac{D^2 HP_e}{N_e}. \quad (5)$$

Так, что сопоставив выражение (3) и (5) можно отметить взаимную обусловленность конструктивных параметров двигателя и образование оксидов азота. Имеем:

$$39,25 \frac{D^2 HP_e}{N_e} = T_{NOx} + T_{исп} + T_{см} + T_{сmb}. \quad (6)$$

Выводы. На основании изложенного представляется возможным сделать некоторые обобщения в отношении полученных результатов. Обусловленность образования оксидов азота характеризуется следующими особенностями:

1. Спецификой протекания процессов сгорания в цилиндрах двигателя и, в частности, полнотой охвата пламенем объема цилиндра двигателя. Это обстоятельство на наш взгляд не принимается во внимание при рассмотрении особенностей работы двигателя, как на стадии проектирования, так и в период выполнения анализа эффективности его работы.

2. Количественные и качественные показатели выброса оксидов азота находятся в зависимости от конструктивных параметров двигателя и особенностей протекания процессов сгорания, которые могут быть оценены по выражению (6).

3. Благодаря полученному выражению (6) представляется возможным осуществлять дальнейшие исследования условий образования оксидов азота на некотором новом уровне.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила по предотвращению загрязнения с судов // Российский морской регистр судоходства. – Санкт-Петербург, 2005 г.
2. Зельдович Я. Б. Окисление азота при горении / Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий – М. : Изд-во АН СССР, 1947. – 145 с.
3. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames / C. P. Fenimore // Combustion and Flame, 1972, v 19. – 289 p.
4. Бурико Ю. Я. Эмиссии окислов азота камерами сгорания ГТД / Ю. Я. Бурико. – М. : ЦИАМ, 1986. – 60 с.
5. Вибе И. И. Новое о рабочем цикле двигателей. Скорость сгорания и рабочий цикл двигателя / И. И. Вибе – М. : ГНТИ Машиностроительной литературы, 1962. – 269 с.
6. Возницкий И. В. Современные судовые среднеоборотные двигатели: учебник / И. В. Возницкий. – СПб. : КСИ, 2005. – 147 с.
7. Литвиненко В. П. Параметрические особенности адаптивности судового дизеля / В. П. Литвиненко, Е. Н. Крючкова, В. М. Житаренко // Сборник научных трудов – Мариуполь : АМИ ОНМА, 2011. – С. 6.

Берестовой І.О., Литвиненко В.П., Крючкова О.М. ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ В ПРОЦЕСІ ГОРІННЯ ПАЛИВОПОВІТРЯНОЇ СУМІШІ У СУДНОВИХ ДИЗЕЛЯХ

У статті розглядаються шляхи та умови утворення оксидів азоту в процесі горіння палива. Наведена залежність, яка дозволяє взаємно пов'язати кількість викидів оксидів азоту від параметричних характеристик і експлуатаційних режимів роботи двигуна.

Ключові слова: ДВЗ, горіння палива, викиди оксиду азоту, час згорання.

Berestovoi I.O., Litvinenko V.P., Kryuchkova E.N. THEORETICAL ASPECTS MECHANISM OF NITRIC OXIDE IN THE COMBUSTION PROCESS FUEL MIXTURE IN MARINE DIESEL ENGINES

The article deals with the ways and conditions of nitrogen oxides formation in the fuel combustion process. The dependency, which allows coordinating the amount of nitrogen oxides emissions from parametric characteristics and operating conditions of the engine.

Keywords: internal combustion engines, fuel burn, emissions of nitrogen oxide, the time of combustion