М. С. Ассад, О. Г. Пенязьков

Продукты сгорания жидких и газообразных топлив

Образование, расчет, эксперимент

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова

М. С. Ассад, О. Г. Пенязьков

Продукты сгорания жидких и газообразных топлив

Образование, расчет, эксперимент

Минск
«Беларуская навука»
2010

УДК 621.43.05-62/-64

Ассад М. С. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив: образование, расчет, эксперимент / М. С. Ассад, О. Г. Пенязьков. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 305 с. – ISBN 978-985-08-1143-1.

В монографии рассмотрены вопросы горения топлив в тепловых машинах различного назначения, воздействия продуктов их сгорания на человека и окружающую среду. Описаны механизмы формирования токсичных веществ при горении и пути снижения их эмиссии.

Изложен метод расчета равновесного состава продуктов сгорания, основанный на использовании принципа экстремальности одной из основных термодинамических функций – энтропии. Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по сжиганию водородсодержащих топлив в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, конструкторов и студентов старших курсов, специализирующихся в областях теплофизики, теплотехники и экологии.

Табл. 7. Ил. 87. Библиогр.: 688 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук Г. М. Васильев,
доктор техничеких наук, профессор В. Б. Кунтыш

ISBN 978-985-08-1143-1

© Ассад М. С., Пенязьков О. Г., 2010
© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука», 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Принятые сокращения и обозначения 6

Введение. 8

Глава 1. **Образование продуктов сгорания в тепловых двигателях**. . 15
1.1. Монооксид углерода CO. 16
1.2. Углеводороды CH_x 22
1.3. Ароматические углеводороды и полициклические ароматические углеводороды. 32
1.4. Оксиды азота NO_x. 37
1.4.1. Термический механизм образования NO 38
1.4.2. Быстрое образование NO. 42
1.4.3. Образование NO из закиси азота N_2O 44
1.4.4. Образование NO из топливного азота. 45
1.4.5. Образование диоксида азота NO_2. 48
1.4.6. Образование NO_x в тепловых машинах. 49
1.5. Сажеобразование 56
1.6. Оксиды серы SO_x. 68
Выводы 68

Глава 2. **Токсичность продуктов сгорания**. 70
2.1. Воздействие продуктов сгорания на человека и окружающую среду 70
2.1.1. Монооксид углерода CO 71
2.1.2. Диоксид углерода CO_2. 72
2.1.3. Углеводороды CH_x 72
2.1.4. Оксиды азота NO_x. 74
2.1.5. Твердые частицы 75
2.1.6. Сера 76
2.1.7. Прочие токсичные вещества 77
2.2. Нормирование токсичности продуктов сгорания 78
2.3. Контроль токсичности продуктов сгорания. 81

2.4. Экологическая безопасность тепловых двигателей 85
Выводы 87

Глава 3. **Сравнительный анализ состава продуктов сгорания в тепловых двигателях** 88
3.1. Состав продуктов сгорания в бензиновом двигателе 90
3.2. Состав продуктов сгорания в дизеле 91
3.3. Состав продуктов сгорания в газотурбинных двигателях 95
3.4. Состав продуктов сгорания в прочих тепловых двигателях . . . 97
Выводы 99

Глава 4. **Пути снижения токсичности продуктов сгорания** 100
4.1. Совершенствование процессов смесеобразования и горения . . 102
4.1.1. Впрыск топлива 106
4.1.2. Расслоение заряда 107
4.1.3. Обеднение смеси 110
4.1.4. Отключение части цилиндров 111
4.1.5. Снижение температуры горения разбавлением инертными газами 111
4.2. Нейтрализация продуктов сгорания 114
4.3. Применение альтернативных топлив 118
4.3.1. Горючие газы 119
4.3.1.1. Природный газ 119
4.3.1.2. Водород 124
4.3.2. Спирты 132
4.3.3. Водотопливные эмульсии 142
Выводы 144

Глава 5. **Методы расчета равновесного состава продуктов сгорания** 145
5.1. Расчет равновесного состава продуктов сгорания на основе закона действующих масс 147
5.2. Расчет равновесного состава в многокомпонентных системах на основе принципа максимума энтропии 154
5.2.1. Математическая модель расчета 158
5.2.2. Алгоритм решения систем нелинейных уравнений, входящих в модель расчета равновесного состав продуктов сгорания 169
5.2.3. Равновесный состав продуктов сгорания водородсодержащих топлив 174
Выводы 182

Глава 6. **Продукты сгорания водородсодержащих топлив в ДВС** 184
6.1. Экспериментальный стенд и измерительная аппаратура 186
6.2. Энергоэкологические показатели двигателя при работе на водородсодержащих топливах 190

6.2.1. Работа двигателя на слабообогащенной смеси (α = 0,97) и при малой добавке водорода (χ = 0–8%) 190
6.2.2. Работа двигателя на стехиометрической смеси (α = 1) и при большой добавке водорода (χ = 0–20%) 192
6.2.3. Сравнение результатов численных и экспериментальных исследований 197
6.3. Оценка влияния добавок водорода на рабочий процесс ДВС методами математического планирования 203
6.3.1. Планирование и обработка результатов многофакторного эксперимента. 206
6.3.2. Оценка экологических показателей двигателя методами математического планирования. 211
6.3.3. Оценка влияния термодинамических параметров на равновесный состав продуктов сгорания водородсодержащих топлив методами математического планирования 221
6.3.3.1. Околостехиометрический состав смеси (α = 0,9–1,1) и малый диапазон добавки водорода (χ = 0–8%) 223
6.3.3.2. Область бедной смеси (α = 1–2) и широкий диапазон добавки водорода (χ = 0–20%) 231
Выводы 240

Заключение 243

Приложения 250

Литература 260

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что условия существования жизни на Земле характеризуются очень узкими пределами изменения физических и химических параметров окружающей среды. Современные масштабы добычи и использования традиционных топлив нефтяного происхождения (бензина, дизельного топлива, керосина и др.) привели к тому, что влияние продуктов сгорания этих топлив на биосферу становится угрожающим. Годовое потребление энергии, получаемой в основном при сжигании углеводородных топлив, составляет в разных странах от 0,5 до 5564 ГДж/(чел.·г.), а в среднем находится на уровне 56 ГДж/(чел.·г.) [257, с. 3]. Антропогенное воздействие на окружающую среду носит глобальный характер и охватывает огромную цепь многозвенных процессов, начиная от добычи и производства энергоносителей и заканчивая изготовлением и эксплуатацией тепловых машин. При этом последние, пожалуй, единственные потребители традиционных энергоресурсов, которые являются основной причиной ухудшения экологического состояния природы. Поэтому уменьшение загрязнения окружающей среды токсичными веществами, выделяемыми стационарными и мобильными тепловыми установками, в том числе двигателями внутреннего сгорания (ДВС), является одной из приоритетных задач современного общества.

Процесс горения топлива в тепловых машинах предполагает использование в качестве окислителя кислорода воздуха, последующие химические превращения с образованием продуктов сгорания, а затем их выброс в атмосферу. При этом масштабы выделения вредных веществ от тепловых машин различного

типа таковы, что они могут существенно менять концентрации химических веществ, входящих в состав окружающей среды (воздуха, воды, почвы), которая становится небезопасной для жизни биологических существ и прежде всего человека. Кроме вредных веществ тепловая машина выбрасывает в окружающее пространство тепловую и механическую энергию (акустическое излучение – шум и вибрация). Динамика роста выбросов тепла только от автомобильных двигателей представлена на рис. 1, где приведены общее количество энергии $E_т$, а также общее количество автомобилей $N_а$, эксплуатировавшихся в мире в период 1950–2000 гг. [114, с. 315].

Состав продуктов сгорания традиционных топлив представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую более 200 различных химических веществ. Основные из них – оксиды углерода (CO и CO_2), оксиды азота NO_x, несгоревшие и/или частично сгоревшие углеводороды CH_x, оксиды серы SO_x, образующиеся при сгорании сернистых топлив, органические соединения и твердые частицы. Кроме перечисленных компонентов в продуктах сгорания могут присутствовать также кетоны (ацетон CH_3COCH_3 и др.), фенолы, эфиры фенолов и сложные эфиры, нитрофенолы, спирты, нитропирены и гетероциклические соединения.

Механизмы образования этих веществ различны и достаточно сложны. Концентрация того или иного компонента в продуктах сгорания зависит от множества факторов, среди которых можно выделить тип тепловой машины, вид применяемого топлива

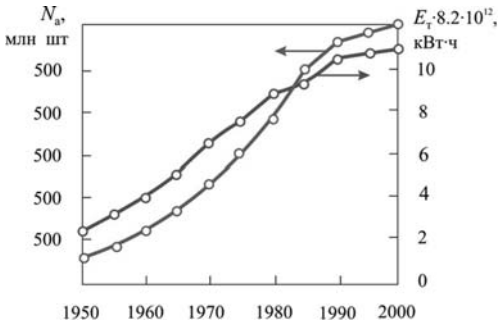

Рис. 1. Зависимость объема тепловых выбросов $E_т$ от количества автомобилей в мире $N_а$ в разные годы [114, с. 315]

Таблица 1. **Усредненные концентрации различных компонентов в продуктах сгорания ДВС [135, 194, 215]**

Компонент продуктов сгорания	Бензиновый двигатель	Дизельный двигатель
Оксид углерода CO	0,5–12,0%	0,005–0,4%
Диоксид углерода CO_2	5,0–12,0%	1,0–12%
Оксиды азота NO_x	0,01–0,8%	0,004–0,5%
Азот N_2	74–77%	74–78%
Кислород O_2	0,3–8%	2,0–18%
Водяной пар H_2O	3,0–5,5%	0,5–9%
Сажа C	0–0,04 г/м^3	0,01–1,1 г/м^3
Углеводороды CH_x	0,2–3,0%	0,009–0,3%
Бензопирен $C_{20}H_{12}$	0–20 мкг/м^3	0,05–1,0 мкг/м^3
Оксиды серы SO_x, в том числе:	До 0,008%	0,002–0,02%
диоксид серы SO_2	–	0,0018–0,02%
триоксид серы SO_3	–	0,00004–0,0006%
Альдегиды RCHO, в том числе:	0–0,2%	0,0001–0,002%
формальдегид HCHO	–	0,0001–0,0019%
акролеин CH_2CHCHO	–	0,0001–0,00013%

и окислителя, конструкцию камеры сгорания, способ смесеобразования и воспламенения топливно-воздушной смеси, условия и механизм горения, а также соотношение горючее–окислитель. В табл. 1 приведено сопоставление состава продуктов сгорания бензиновых и дизельных двигателей.

С целью защиты окружающей среды во многих странах введены нормы на уровни выбросов вредных веществ мобильными и стационарными энергоустановками. В качестве примера в табл. 2 приведены нормы выбросов загрязняющих веществ автомобильными двигателями, принятые в Европейском союзе.

Таблица 2. **Нормы токсичности продуктов сгорания автомобильных двигателей (г/(кВт·ч)) в странах Европейского союза**

Стандарт	Год введения	NO_x	CO	CH	Твердые частицы
ЕВРО-0	1988	14,4	11,2	2,5	–
ЕВРО-1	1993	8,0	4,5	1,1	0,36
ЕВРО-2	1996	7,0	4,0	1,1	0,15
ЕВРО-3	1999	5,0	2,0	0,6	1,10
ЕВРО-4	2005	3,5	1,5	–	0,02
ЕВРО-5	2008	2,0	1,5	–	0,02

Жесткие требования к экологическим показателям тепловых машин приводят к необходимости постоянного совершенствования методов управления над процессами подготовки топливной смеси, ее воспламенения и горения и последующей очистки продуктов сгорания. Снизить вредные выбросы в атмосферу позволяет и переход на альтернативные виды топлива. Положительные эффекты в данном направлении дает использование природного газа, пропан-бутана, синтез-газа, спиртов (метанола и этанола), биотоплива, а также водорода в качестве добавки к основному топливу. Одним из следующих шагов по уменьшению выбросов является использование водорода как монотоплива, при сжигании которого в конечных продуктах практически отсутствуют углеродсодержащие компоненты.

Использование альтернативных видов топлив вызывает необходимость предварительных оценок характеристик процессов их сжигания. В первую очередь для получения наиболее выгодной эмиссии выбросов в атмосферу с точки зрения экологии нужны надежные методы расчета состава продуктов сгорания. Методы расчета необходимы и для проведения инженерных оценок при проектировании новых систем питания двигателей, поскольку позволяют оптимизировать опытно-конструкторские работы и ускорить их.

Процессы горения можно разделить на равновесные (квазиравновесные) и неравновесные. Для первых проведение термодинамических расчетов является необходимым этапом при определении состава продуктов сгорания по завершению процесса. Термодинамический анализ указывает предельные направления химических превращений в реагирующей системе – от исходной смеси до конечных продуктов. В неравновесном случае термодинамический расчет дает возможность оценить предельные значения различных параметров процесса. На его основе можно находить равновесный состав продуктов химических реакций при различных значениях параметров состояния в системе (например, температуры T и давления p), равновесные теплоемкости c_p и c_v, скорость звука и т. д. Результаты термодинамического анализа позволяют выяснить принципиальную возможность

получения тех или иных веществ в результате сжигания определенного топлива, выработать рекомендации по использованию альтернативных топлив, а также прогнозировать энергетический баланс процесса и осуществить разумное планирование эксперимента.

Процесс можно считать протекающим равновесно, если времена релаксаций термодинамической системы малы по сравнению с характерным периодом изменения внешних условий. Эта ситуация имеет место, когда времени пребывания смеси в реакторе (камере сгорания) достаточно для протекания самой медленной реакции. Задача термодинамического расчета состоит в установлении на основе законов термодинамики зависимостей между всеми характеристиками системы, а затем в определении значений всех зависимых величин. Одним из этапов термодинамического исследования горения в тепловых машинах является определение равновесного состава химически реагирующей системы. Характерные для энергоустановок температуры обусловливают значительные диссоциацию и ионизацию исходных компонентов. Кроме того, система может состоять из нескольких фаз.

Методы расчетов термодинамического равновесия в многокомпонентных системах в настоящее время развиты достаточно хорошо. Существуют программы определения равновесного состава, построенные на базе универсальных алгоритмов. И все же решение многих задач, в основе которых лежит расчет состава рабочего тела, наталкивается на определенные трудности. В основном это связано с тем, что потребности технического совершенствования тепловых машин требуют все более точных и универсальных методов расчета.

Настоящая работа посвящена проблемам образования токсичных веществ при горении и путям снижения их выбросов в окружающую среду. Предметом изучения явилось также моделирование равновесного состава продуктов сгорания и сравнение результатов расчета с реальными процессами при использовании водородсодержащих топлив в ДВС.

В первой главе проведен всесторонний анализ механизмов образования основных токсичных веществ (CO, CO_2, CH_x, NO_x,

а также C, SO_x и ПАУ), выбрасываемых в атмосферу тепловыми машинами, представляющих наибольшую опасность для человека и окружающей среды. При этом мы не касались вопросов, относящихся к детальному кинетическому механизму образования продуктов сгорания, который очень сложен и еще недостаточно изучен.

Во второй главе исследована токсичность продуктов сгорания, их воздействие на человека и окружающую среду. Приведены действующие в разных странах стандарты, нормирующие предельные концентрации токсичных веществ, выбрасываемых тепловыми машинами. Описаны методы контроля токсичности в двигателях внутреннего сгорания (ДВС).

В третьей главе проведен сравнительный анализ состава продуктов сгорания, выбрасываемых в атмосферу различными тепловыми машинами: двигателями с искровым зажиганием и воспламенением от сжатия, газотурбинными двигателями, авиационными турбореактивными двигателями и двигателями Ванкеля.

В четвертой главе рассмотрены основные направления и пути снижения токсичности продуктов сгорания. Проанализировано влияние использования альтернативных топлив (природного газа, спиртов, водорода и др.) на снижение токсичности продуктов сгорания.

Пятая глава посвящена исследованию химического равновесия в термодинамической системе, обмен которой с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Приведен метод расчета равновесного состава продуктов сгорания, основанный на законе действующих масс. В качестве альтернативы предложен алгоритм расчета химического равновесия с использованием принципа экстремальности одной из характеристических функций термодинамической системы – принципа максимума энтропии. Алгоритм позволяет определять состав многокомпонентных гетерогенных химически реагирующих систем, включающих одновременно твердые, жидкие и газообразные компоненты. Разработана и апробирована программа для расчета

химического равновесия термодинамической системы продуктов сгорания водородсодержащих топлив, характерной для двигателей с принудительным воспламенением. Программа позволяет определить равновесный состав из 46 индивидуальных веществ.

В шестой главе приведены результаты экспериментальных исследований по использованию водородсодержащих топлив в двигателе с принудительным воспламенением. Они позволили оценить характер влияния водорода на качественный и количественный состав продуктов сгорания, а также на мощность двигателя и расход основного топлива – бензина.

* * *

Авторы выражают искреннюю благодарность своим коллегам по лаборатории физико-химической гидродинамики и сотрудникам ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси: С. А. Жданку, В. Г. Минкиной, С. И. Шабуне, В. В. Мартыненко, В. Н. Миронову, Н. Л. Евменчикову, А. Н. Ознобишину, Н. В. Гринчук, Н. Н. Бровкину, И. И. Ясинскому, С. А. Баранову за разностороннюю помощь на всех стадиях выполнения исследований и оформления настоящей работы.

Авторы также благодарят рецензентов: доктора технических наук Г. М. Васильева за ценные замечания, способствовавшие улучшению материала монографии, и доктора технических наук, профессора В. Б. Кунтыша за поддержку в издании.

Глава 1

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Образование, разложение и изменение продуктов сгорания топлива в тепловых машинах тесно связаны с горением, представляющим собой быстропротекающий процесс в замкнутых объемах, окруженных относительно холодными стенками. По существу камеры сгорания тепловых машин – сложные химические реакторы, в которых горение развивается в нестационарных условиях. Дополнительные трудности вносят такие факторы, как неоднородность смеси и различие температур в отдельных зонах камеры сгорания, связанное как с эффектом Махе, так и с наличием в ней, с одной стороны, горячих поверхностей (тарелки выпускных клапанов), а с другой – относительно холодных стенок. Поэтому выработать единый механизм анализа и образования продуктов сгорания представляется крайне сложной задачей. В связи с этим можно говорить лишь о приближенных схемах их образования в тепловых машинах.

Теоретические и экспериментальные исследования состава и механизма образования продуктов сгорания в тепловых машинах, а также влияния конструктивных и рабочих параметров на их характеристики и эмиссию проводились многими исследователями [13, 41, 48, 57, 63, 80, 118, 119, 142, 144–146, 148, 160, 162, 166, 172, 178, 180, 191, 201, 203, 223–225, 229, 236, 243, 250, 260, 264, 278, 279, 305, 318, 330, 332, 339, 346, 348, 349, 368, 375–377, 396, 399, 425, 428, 430, 431, 434, 473, 478, 485, 490, 509–511, 525, 526, 559, 569, 575, 577, 585, 587, 588, 591, 616, 621, 623, 625, 632, 634, 645, 655, 658, 659, 661, 678, 679, 683].

Основными химическими веществами, которые образуются в результате сгорания топлива в тепловых двигателях, являются оксиды углерода CO и CO_2, оксиды азота NO_x, несгоревшие и частично сгоревшие углеводороды CH_x, органические соединения, оксиды серы SO_x, твердые частицы и свинцовые соединения.

1.1. Монооксид углерода CO

Монооксид углерода CO является промежуточным продуктом химической реакции углеродсодержащего топлива с окислителем (кислородом воздуха). Механизм образования CO может быть схематично представлен последовательностью реакций

$$RH \rightarrow R \rightarrow RO_2 \rightarrow RCHO \rightarrow RCO \rightarrow CO. \qquad (1.1)$$

Образование CO через радикал RCO может протекать путем термического разложения

$$RCO \rightarrow CO + R \qquad (1.2)$$

или в результате следующего взаимодействия:

$$RCO + \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ OH \\ O \\ H \end{matrix} \right\} \rightarrow CO + ... \qquad (1.3)$$

Монооксид углерода CO, образовавшийся в результате горения, может окисляться до CO_2 по реакции

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O. \qquad (1.4)$$

Однако в работе [425] отмечается, что данная реакция идет очень медленно и не может играть существенной роли в окислении CO, так как для углеводородного пламени характерны высокие концентрации OH в продуктах сгорания. Превращение CO в CO_2 происходит в основном по реакции с радикалом OH:

$$CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H. \quad (1.5)$$

В работе [680] предполагается, что реакция

$$CO + HO_2 \leftrightarrow CO_2 + OH \quad (1.6)$$

может также играть заметную роль при окислении CO до CO_2.

Образование монооксида углерода CO в тепловых установках может происходить в условиях недостатка окислителя (кислорода), т. е. при горении обогащенных топливно-воздушных смесей вследствие диссоциации диоксида углерода CO_2 при высоких температурах (выше 2000 К), а также в ходе холоднопламенных реакций (например, в дизелях).

Согласно [130, 232], в условиях камеры сгорания ДВС углеводороды, кислород, пары воды распадаются с образованием углеводородных радикалов типа CH_3, углерода, атомарных кислорода и водорода, групп OH и CHO, в результате рекомбинаций которых образуется монооксид углерода CO, например, по реакциям

$$CHO + OH \leftrightarrow CO + H_2O, \quad (1.7)$$

$$C + OH \leftrightarrow CO + H. \quad (1.8)$$

Образование CO возможно также в результате диссоциации диоксида углерода CO_2 по схеме

$$2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2. \quad (1.9)$$

Обычно полагают, что непосредственно за фронтом пламени при температуре и давлении, близких к максимальным в цилиндре двигателя, система $C–O_2–H_2$ находится в равновесии. Поэтому концентрации CO близки к равновесным. В работах [609, 622, 668] отмечается, что концентрация CO в продуктах сгорания тепловых установок ниже максимальных величин, измеренных внутри камер сгорания, но все же заметно выше, чем равновесные. Это наблюдение подтверждает мысль о том, что как образование, так и разложение CO в камере сгорания определяется кинетикой.

В процессе последующего догорания и расширения при наличии кислорода возможно окисление монооксида углерода CO по цепному механизму, которое зависит в основном от концентрации водорода и гидроксила в продуктах сгорания. Схема элементарных реакций цепного механизма, согласно Н. Н. Семенову, Я. Б. Зельдовичу и В. Н. Кондратьеву, имеет следующий вид:

зарождение цепей

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2, \tag{1.10}$$

$$H_2 + O_2 = 2OH; \tag{1.11}$$

продолжение цепей

$$OH + CO = CO_2 + H; \tag{1.12}$$

разветвление цепей

$$H + O_2 = OH + O, \tag{1.13}$$

$$O + H_2 = OH + H; \tag{1.14}$$

обрыв цепей на стенках

$$2H + \text{стенки} = H_2; \tag{1.15}$$

обрыв цепей в объеме

$$CO + O = CO_2. \tag{1.16}$$

При этом, согласно [526], в зависимости от температуры и скорости охлаждения продуктов сгорания во время тактов расширения и выпуска основная реакция $OH + CO = CO_2 + H$ может оставаться в локальном равновесии или может быть неравновесной.

В работе [425, 622] приведена серия кинетических расчетов для такта расширения двигателя, выполненных в предположении, что в момент максимального давления в цилиндре сгоревший газ является однородным и находится в равновесии. Установлено, что важными для CO являются только три основные реакции рекомбинации радикалов:

$$H + H + M \leftrightarrow H_2 + M, \quad (1.17)$$

$$H + OH + M \leftrightarrow H_2O + M, \quad (1.18)$$

$$4H + O_2 + M \leftrightarrow 2H_2O + M. \quad (1.19)$$

Они и определяют скорость реакции.

Как отмечалось выше, образование CO происходит в основном при горении богатых смесей, т. е. в условиях недостатка окислителя, в ходе холоднопламенных реакций (в дизелях) или при диссоциации молекул CO_2 при высоких температурах (выше 2000 К), характерных главным образом для двигателей с искровым зажиганием. Монооксид углерода может образоваться и в пристеночных слоях, где температура еще достаточна для развития начальных стадий окислительных реакций, но еще недостаточна для доокисления CO в CO_2.

Образование CO в бензиновых двигателях. Содержание монооксида углерода в продуктах сгорания карбюраторных двигателей значительно выше, чем в дизелях (в последних концентрация CO не превышает 0,1–0,2%), о чем свидетельствуют многие исследования [135, 136, 238, 278, 617, 653 и др.].

Эмиссия CO в продуктах сгорания двигателя с искровым зажиганием определяется главным образом коэффициентом избытка окислителя α: чем богаче смесь (α < 1), тем выше концентрация CO. При этом концентрация CO в продуктах сгорания богатых смесей монотонно и интенсивно увеличивается с уменьшением коэффициента избытка окислителя α. Для бедных смесей концентрация CO слабо изменяется по α.

При горении обогащенных смесей соотношение между парциальными давлениями CO_2, паров H_2O, CO и H_2 определяется константой равновесия $K_т = (p_{CO} p_{H_2O}) / (p_{CO_2} p_{H_2})$ реакции

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O, \quad (1.20)$$

пропорционально зависящей от температуры пламени. Закалка продуктов реакции, т. е. отсутствие дальнейшего изменения их относительных концентраций при охлаждении продуктов сгорания,

происходящая при $T \leq 1000$ К [179], приводит к тому, что концентрация монооксида углерода CO, как правило, успевает достигнуть равновесных значений, отвечающих конечной температуре. По этой причине содержание CO в продуктах сгорания бензина в основном зависит от коэффициента избытка окислителя α при условии, что имеют место достаточно равномерное распределение смеси по составу между отдельными цилиндрами, а также интенсивное перемешивание продуктов сгорания в процессе их расширения и выпуска. Типичный характер зависимости концентрации оксида углерода от коэффициента избытка окислителя $[CO] = f(\alpha)$ в бензиновом двигателе при работе на средних нагрузках показан на рис. 1.1 [565].

При обеднении смеси до значений коэффициента избытка окислителя α = 1,1–1,15 содержание CO существенно снижается (до десятых долей процента). Дальнейшее увеличение α в двигателях с искровым зажиганием снова приводит к некоторому увеличению концентраций CO в продуктах сгорания вследствие замедленного и неполного сгорания сильно обедненных смесей, особенно в пристеночных слоях в условиях быстрого снижения температур и давлений в течение такта расширения.

В области стехиометрических смесей (α = 1) высокая концентрация CO (0,5–1,0%) обусловлена химическим равновесием с учетом констант скоростей образования и распада 18 образующихся в процессе горения конечных и промежуточных веществ и продуктов их диссоциации [654], хотя до появления указанного исследования наличие в продуктах сгорания 0,5–1,0% CO при зна-

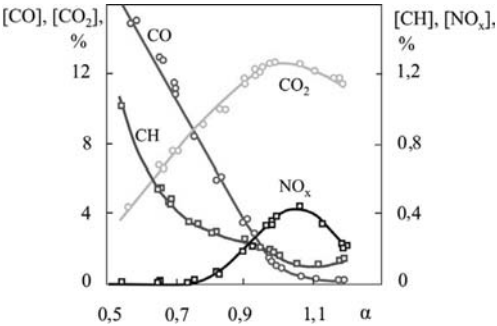

Рис. 1.1. Концентрация токсичных веществ в продуктах сгорания бензинового двигателя в зависимости от коэффициента избытка воздуха α [565]

чении $\alpha = 1$ объяснялось неравномерностью распределения смеси между отдельными цилиндрами.

Образование CO в дизелях. В дизелях, которые в основном работают при значениях коэффициента избытка окислителя $\alpha > 1$, образующийся монооксид углерода CO при последующем сгорании на такте расширения или в выпускном тракте окисляется до диоксида CO_2 по следующим реакциям, протекающим только в присутствии водяного пара или водорода:

$$CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H, \tag{1.21}$$

$$CO + O \leftrightarrow CO_2. \tag{1.22}$$

Основная причина образования CO в камере сгорания дизелей – неравномерное распределение топлива по камере, в результате чего возникают локальные зоны с низким коэффициентом избытка окислителя (воздуха) α, где наблюдается недогорание части топлива. В этих зонах объемная концентрация CO может достигать 5–6% [238, с. 17]. Другим источником образования CO являются высокотемпературные зоны топливного факела, в которых химическое равновесие смещено в сторону диссоциации диоксида углерода CO_2 с образованием CO и O_2 по реакциям (1.7)–(1.9). Следует отметить, что концентрация CO в продуктах сгорания дизеля невелика и зависит в основном от качества процесса смесеобразования: чем оно лучше, тем меньше образуется CO.

Скорость окисления CO в разных зонах камеры сгорания зависит от ряда локальных факторов: коэффициента избытка окислителя (воздуха), степени однородности смеси, концентрации кислорода, температуры газа и времени, отведенного на окисление. В условиях богатой смеси (например, в ядре струи и вблизи стенок) скорость образования CO высокая. В зоне горения бедной смеси происходит быстрое окисление CO в CO_2 из-за достаточно высоких концентрации кислорода и температуры газа.

На режиме малых нагрузок концентрация CO в продуктах сгорания высока из-за низкой температуры газа и скорости протекания окислительных реакций. В работах [605, 632] показано,

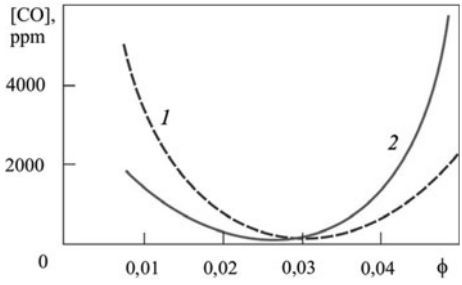

Рис. 1.2. Влияние состава смеси на эмиссию монооксида углерода дизельным двигателем [632]: *1* – без наддува; *2* – с турбонаддувом

что повышение нагрузки или отношения топливо/воздух (до некоторого предела) снижает эмиссию CO из-за увеличения температуры газа и скорости окислительных реакций. Однако дальнейшее повышение нагрузки приводит к увеличению выброса CO [632], о чем свидетельствует рис. 1.2. Объясняется это тем, что при дальнейшем увеличении нагрузки (отношения топливо/воздух), несмотря на увеличение температуры, процессы окисления CO ослабевают по причине низкой концентрации окислителя и короткого времени реакции.

На эмиссию CO дизельным двигателем также влияют конструктивные факторы. Из рис. 1.2 видно, что с повышением нагрузки до некоторого предела эмиссия CO дизелем с турбонаддувом ниже, чем без наддува. Дальнейшее повышение нагрузки приводит к обратному эффекту, т. е. наличие турбонаддува увеличивает эмиссию CO по сравнению с двигателем без наддува.

1.2. Углеводороды CH_x

В продуктах сгорания тепловых двигателей содержится свыше 200 различных углеводородов, представляющих следующие гомологические ряды: алканы или парафины (C_nH_{2n+2}), алкены или олефины (C_nH_{2n}), цикланы или нафтены (C_nH_{2n}), алкины (C_nH_{2n-2}), ароматические углеводороды (C_nH_{2n-6}) [628]. Наиболее значимыми из них являются легкие газообразные углеводороды, ароматические углеводороды и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Группа легких газообразных углеводородов CH_x включает метан CH_4, пропан C_3H_8, этан C_2H_6, этилен C_2H_4, пропилен C_3H_6,