

ГИДРОГАЗОДИНАМИКА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

УДК 537.523.9+539.1.04

*А. Н. Мигун, А. П. Чернухо, С. А. Жданок***ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ БЕНЗИНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ
В УСЛОВИЯХ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

Теоретически исследуется влияние добавок водорода и синтез-газа на основные параметры горения бензиновооздушных топливных смесей. Показана возможность питания бензиновых двигателей внутреннего сгорания обедненными топливными смесями с концентрацией водорода 5–10 об.%, что значительно улучшит их экологическую чистоту.

Введение. С течением времени все более актуальным становится развитие технологий, направленных на повышение экологической чистоты транспорта, оборудованного двигателями внутреннего сгорания. Рост концентрации автотранспорта неизбежно ведет к существенному ухудшению экологической ситуации в крупных городах. При таких условиях даже небольшое уменьшение количества вредных выбросов каждой транспортной единицы может значительно снизить вред, наносимый окружающей среде. Лидеры мировой автомобильной промышленности уже начали производство и продажу небольших партий экологически чистых автомобилей, использующих водород в качестве топлива для двигателя внутреннего сгорания (ДВС) либо топливного элемента, однако их стоимость и расходы на эксплуатацию существенно превышают аналогичные значения для автомобилей с классическими двигателями.

В публикациях по проблемам водородной энергетики большое внимание уделяется изучению влияния добавок водорода на кинетику горения углеводородов. В частности, экспериментально установлено улучшение экологических характеристик классических ДВС при добавлении в топливо небольшого количества водорода [1].

Данная работа посвящена выявлению основных закономерностей влияния добавок водорода на параметры процесса горения смеси в камере двигателя внутреннего сгорания. Так как экспериментальные исследования подобного рода являются дорогостоящими и не могут предоставить детальной информации, необходимой для глубокого понимания процесса, в качестве метода исследования используется детальное численное моделирование.

Кинетический механизм. Для исследования кинетических особенностей горения бензина при наличии добавок необходим соответствующий кинетический механизм. В открытой печати можно найти всего несколько комплексных кинетических механизмов, описывающих кинетику основных углеводородов, входящих в состав бензинов. Большая их часть разработана в Калифорнийском Университете и его подразделениях [2–5]. Перспективным представляется использование результатов работы [5], где приведен наиболее полный список элементарных химических реакций и проведено сравнение с экспериментальными данными. С помощью описанного в [5] механизма можно рассматривать гомогенное горение практически всех предельных углеводородов от метана до изооктана, что достаточно для моделирования горения бензинов, однако без учета кинетики взаимодействия азота с другими компонентами газовой смеси. Известно, что окислы азота являются побочными продуктами ДВС, негативно воздействующими на окружающую среду, но практически не влияющими непосредственно на сам процесс горения. Для адекватного описания образования NO_x соединений при горении бензинов отмеченный выше кинетический механизм был доработан и расширен некоторыми блоками из механизма [6], где реализована наиболее полная кинетика азотсодержащих соединений. Сформированный таким образом механизм содержит 1078 химических компонентов и 4393 элементарные химические реакции. Из-за громоздкости его описание здесь не приводится. Для исключения некорректно заданных

констант скоростей он был проверен методом, описанным в [7] и соответствующим образом скорректирован. Данные расчетов времени задержки теплового воспламенения (ВЗТВ) с использованием разработанного механизма сравнивались с экспериментальными данными [8, 9] и показали хорошее согласие.

Отметим, что кинетическая схема такого размера представляет трудности для обработки даже на современных персональных компьютерах. Например, моделирование химических превращений в 0-мерном адиабатическом реакторе при использовании такого кинетического механизма занимает около 4 ч на компьютере с процессором Intel Pentium 4 2.8 ГГц.

Начальные условия. Сжатие в камере ДВС топливной смеси сопровождается ее нагревом. При отсутствии воспламенения максимальные значения давления и температуры достигаются в верхней мертвой точке ДВС. Для бензиновых двигателей, работающих обычно при величине степени сжатия в интервале 7–11, давление к концу такта сжатия составляет ~15–25 атмосфер, а температура возрастает до 680–780 К. Современные бензиновые ДВС работают при степени сжатия не ниже 9, поэтому за начальные условия для последующего моделирования примем давление газа 20 атм и температуру 730 К.

Реальный бензин представляет собой сложную смесь углеводородов, состав которой, как правило, точно не известен и может колебаться от партии к партии, в данной работе расчеты проводились для модельных смесей нормального гептана и изооктана. При этом в соответствии с общепринятой методикой октановое число бензина задавалось объемной концентрацией изооктана в смеси с нормальным гептаном.

Влияние добавок водорода на время задержки теплового воспламенения. Расчеты времени задержки воспламенения проводились для стехиометрических смесей в изохорно-адиабатическом приближении. На рис. 1 приведена зависимость времени задержки воспламенения топливной смеси от октанового числа бензина для различных добавок водорода. Из рисунка видно, что рост октанового числа сопровождается увеличением времени задержки теплового воспламенения смеси, что обусловлено повышением доли изооктана в топливе, который в силу более компактной структуры молекулы обладает большей устойчивостью к разрушению по сравнению с длинной молекулой нормального гептана. Добавление водорода приводит к замедлению термического воспламенения смеси, причем с увеличением октанового числа бензина величина этого эффекта немного возрастает. Для наиболее распространенного бензина А-76 добавление водорода в соотношении 5:1 по отношению к бензину приводит к увеличению времени воспламенения примерно в шесть раз, а в соотношении 10:1 более чем на порядок замедляет воспламенение по сравнению со смесью без водорода.

Отметим, что соотношение 5:1 соответствует 4.2 об.% водорода в топливной смеси, а 20:1 — 10.2 об.%, в то время как стехиометрическая смесь водорода с воздухом содержит примерно 29% водорода.

Наблюдающееся увеличение ВЗТВ при добавлении водорода связано с тем, что он активно реагирует с радикалом ОН, образуя воду и атомарный водород, который реакция быстрого обрыва цепи трансформирует в НО₂. Описанная последовательность существенно снижает концентрацию радикала ОН, увеличивая таким образом ВЗТВ смеси.

Как известно, октановое число характеризует детонационную устойчивость бензина. В то же время детонация, возникающая в ДВС, как правило, связана с самовоспламенением несгоревшей смеси при ее

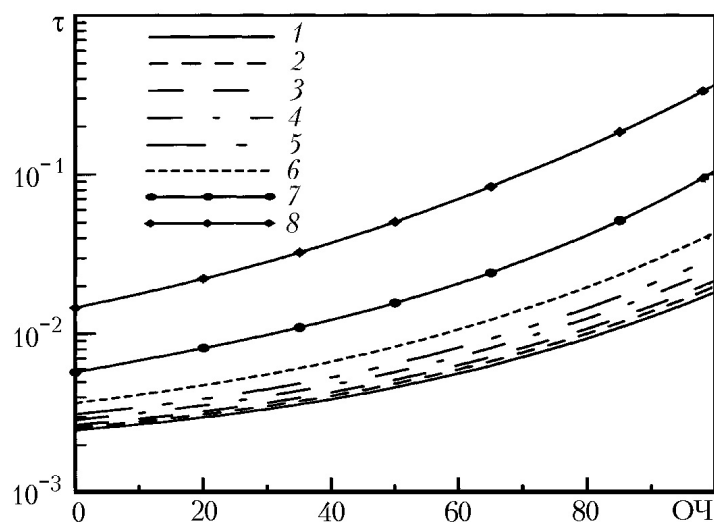


Рис. 1. Зависимость времени теплового воспламенения бензина от октанового числа для различных добавок водорода: 1 — [H₂] = 0; 2 — 0.5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 3; 6 — 5; 7 — 10; 8 — 20. τ, с

Значения объемной доли водорода по отношению к бензину, необходимой для соответствующего увеличения эффективного октанового числа бензина

Марка бензина	Требуемое эффективное октановое число				
	80	92	95	98	100
A-76	0.84	3.5	4.75	4.96	5.45
A-80	0	2.64	3.33	4.07	4.55
A-92	—	0	0.68	1.38	1.84
A-95	—	—	0	0.7	1.16
A-98	—	—	—	0	0.47

сжатия движущимся фронтом пламени. Поэтому увеличение ВЗТВ косвенно свидетельствует о повышении детонационной устойчивости смеси и, следовательно, увеличении эффективного октанового числа. В таблице приведены расчетные данные по добавкам водорода, влияющим на повышение эффективного октанового числа смеси, оцененного по соответствующему увеличению ВЗТВ. Каждое значение в таблице соответствует объемной доле водорода, необходимой для требуемого увеличения эффективного октанового числа топливной смеси. Например, для увеличения октанового числа бензина А-76 до 92 необходимо обеспечить в смеси соотношение водород/бензин, равное 3.5.

Отметим, что увеличение эффективного октанового числа топливной смеси даст положительный эффект, поскольку позволит проектировать ДВС с увеличенной степенью сжатия, и, следовательно, повышенным коэффициентом полезного действия.

Влияние добавок водорода на экологические параметры горения бензинов. Исследование выхода оксидов азота и угарного газа производилось моделированием горения топливной смеси в изохорно-адиабатических условиях. Было обнаружено, что марка бензина слабо влияет на концентрацию оксидов азота и окиси углерода на выходе. На рис. 2 приведены результаты расчетов выхода оксидов азота (рис. 2, а), температуры смеси (рис. 2, б) и выхода оксида углерода (рис. 2, в) в зависимости от эквивалентного

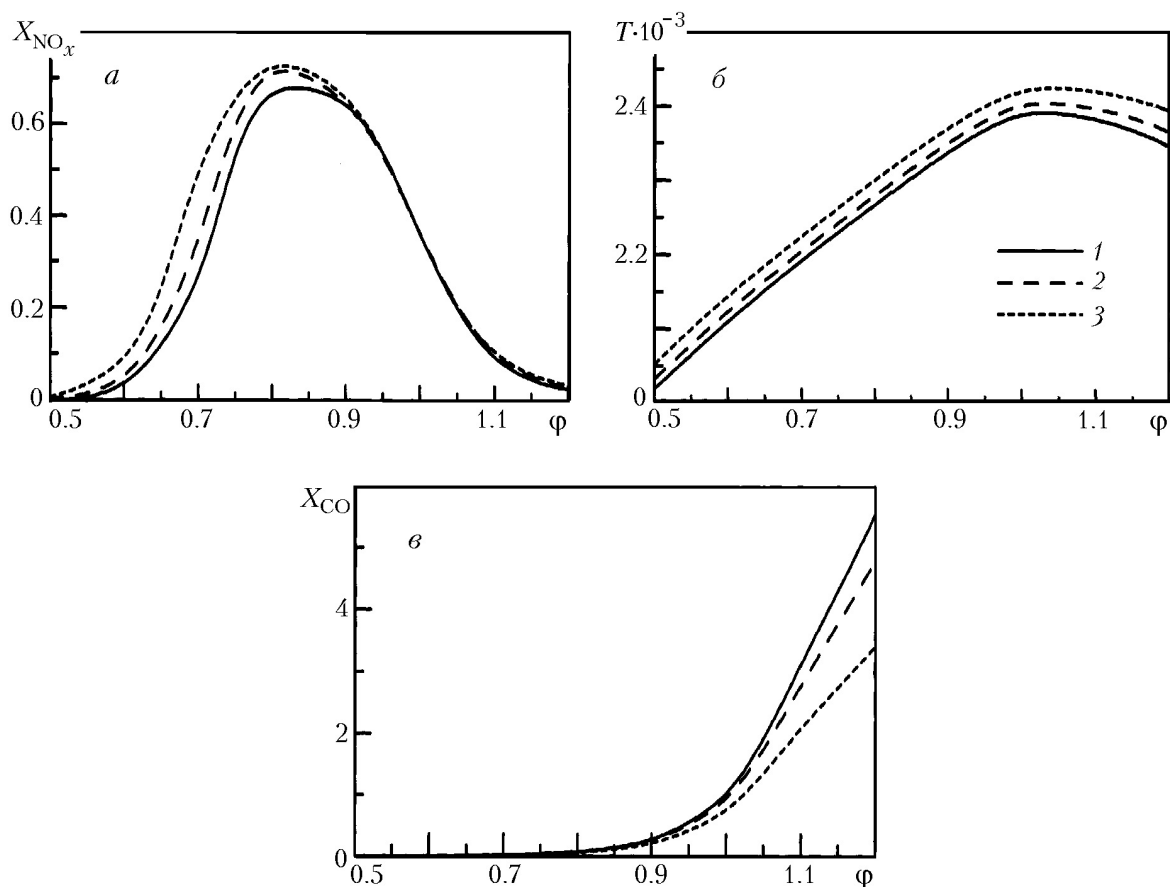


Рис. 2. Зависимость выхода оксидов азота (а), температуры продуктов сгорания (б) и выхода угарного газа (в) от эквивалентного соотношения смеси бензина А-76 с воздухом для различных добавок водорода: 1 — $[H_2] = 0$; 2 — 10; 3 — 20. X_{NO_x} , %; T , К; X_{CO} , %

соотношения смеси бензина А-76 с воздухом для различных добавок водорода. В данном случае определяющими факторами наработки NO_x (рис. 2, а) являются наличие свободного кислорода в смеси и высокая температура. С одной стороны, максимум температуры газа достигается, когда эквивалентное соотношение смеси равно ~ 1.1 , что должно обуславливать наибольшую концентрацию оксидов азота, а с другой — количество свободного кислорода обратно пропорционально степени обогащения смеси. Конкуренция этих факторов приводит к тому, что максимум выхода оксидов азота наблюдается при эквивалентном соотношении, равном ~ 0.9 .

Из рис. 2, б видно, что при добавлении водорода заметно повышается температура процесса и, следовательно, увеличивается выходная концентрация оксидов азота для обедненных смесей, что не влияет, однако, на выход оксидов азота при горении богатых смесей. Отметим, что значения эквивалентных соотношений 0.7 и 1.0 являются практически крайними пределами наработки оксидов азота для рассматриваемых условий горения, за которыми концентрация NO_x в продуктах сгорания в несколько раз ниже максимальной.

На рис. 2, в приведены результаты моделирования выхода CO в зависимости от эквивалентного соотношения смеси бензина А-76 с воздухом. Анализ показал, что повышение концентрации CO на выходе с увеличением эквивалентного соотношения смеси происходит по двум причинам: исчезновение свободного кислорода в бедных смесях делает невозможным окисление CO до CO_2 , а избыток углеводородов в богатых смесях блокирует основной канал окисления CO [8].

Добавление в исходное топливо водорода приводит к понижению выхода CO как за счет увеличения температуры процесса (см. рис. 2, б) так и ускорения процесса окисления CO . Кроме того, при добавлении водорода перераспределяется баланс углерода и водорода, что снижает количество вырабатываемого при полном сгорании оксида углерода.

Таким образом, добавки водорода практически не изменяют выход NO_x соединений и несколько уменьшают выход CO в типичной для ДВС области эквивалентных соотношений (0.9–1.2). Сопоставление полученных результатов показывает, что для повышения экологической чистоты целесообразно изменить режим работы ДВС, сместив рабочий диапазон в сторону обедненных топливных смесей с эквивалентным соотношением не более 0.7, что обеспечит низкий уровень и угарного газа, и окислов азота. Однако известно, что устойчивая работа классических бензиновых ДВС на таких бедных смесях невозможна.

Влияние добавок водорода на скорость распространения ламинарного бензиновоздушного пламени.

Для исследования влияния добавок водорода на скорость распространения ламинарного пламени была разработана специальная программа, позволяющая рассчитывать скорость фронта ламинарного горения в предварительно перемешанной смеси топлива с окислителем в одномерном приближении с учетом сложной химической кинетики и теплопроводности по газу. Для ускорения расчетов в программу не включена диффузия химических компонентов, так как ее учет приведет к замедлению расчетов по крайней мере на порядок, что составит ~ 50 ч машинного времени для расчета одной точки горения бензиновоздушной смеси. В то же время предварительные расчеты показали, что погрешность в расчете скорости ламинарного горения при отсутствии диффузии зависит от типа топлива и уменьшается с утяжелением молекулы топлива. Так, например, погрешность расчета скорости горения смеси изооктана с воздухом при нормальных условиях не превышает 10%. С увеличением давления влияние диффузии на скорость горения существенно снижается,

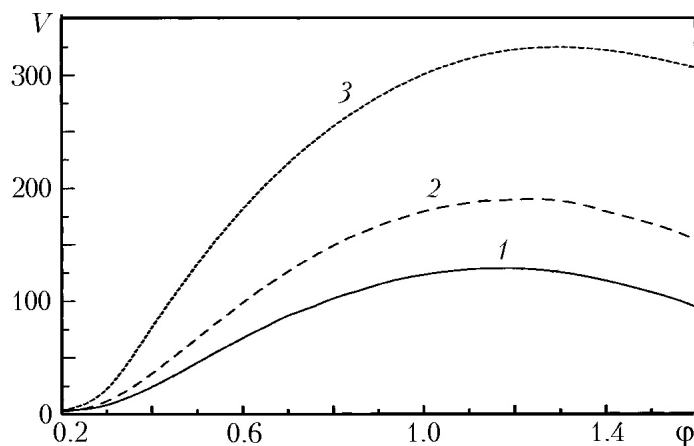


Рис. 3. Зависимость скорости ламинарного фронта горения от эквивалентного соотношения смеси бензина А-76 с воздухом. Обозначения 1–3 те же, что на рис. 2. V , см/с

что улучшает согласие между расчетными и экспериментальными данными и делает обоснованным применение разработанной программы для исследования пределов воспламенения и скорости ламинарного горения смесей в условиях, характерных для ДВС.

На рис. 3 показана зависимость скорости ламинарного горения предварительно перемешанной смеси бензина А-76 с воздухом от эквивалентного соотношения смеси для различных добавок водорода. Из графика видно, что добавление водорода в несколько раз увеличивает скорость ламинарного горения смеси во всем диапазоне эквивалентных соотношений. Такое изменение скорости распространения свидетельствует также о расширении пределов стабильного горения смеси. Смещение максимума кривой скорости горения в область более богатых смесей при увеличении количества добавляемого водорода обусловлено тем, что максимум скорости горения чистого водорода с воздухом приходится на эквивалентное соотношение 2.0, в то время как максимум для бензина А-76 — на ~ 1.15 . Добавление водорода в соотношении 5:1 в смесь с эквивалентным соотношением 0.7 дает скорость горения, примерно равную максимальной скорости горения смеси без водорода, что позволяет судить о возможности смещения рабочего диапазона ДВС в область бедных смесей, которое невозможно при использовании чисто бензиновых смесей. Отметим, что в реальной камере сгорания двигателя имеет место турбулентный характер горения, который приводит к ускорению распространения пламени до 30 раз по сравнению с ламинарной скоростью горения. Данное ускорение в большей степени зависит от масштаба турбулентности (в этом случае частоты вращения коленчатого вала), чем от состава газа [9]. Поэтому поведение реальной скорости распространения пламени в камере ДВС в зависимости от состава смеси и добавок водорода будет аналогично поведению ламинарной скорости горения.

Особенности влияния добавок синтез-газа на горение бензиновоздушных смесей. С практической точки зрения добавление синтез-газа представляется наиболее удобным, так как в этом случае можно организовать конверсию углеводородного топлива в синтез-газ прямо на борту транспортного средства. В связи с этим были проведены оценки возможности применения синтез-газа, полученного частичным окислением бензина, в качестве добавки к бензиновоздушной топливной смеси.

Количество добавляемого синтез-газа рассчитывалось исходя из объема паров бензина, подвергаемого частичному окислению воздухом на борту транспортного средства, в процентах от общего количества бензина, поступающего в камеры сгорания двигателя в виде паров бензина и синтез-газа. При этом максимальная доля преобразовываемого в синтез-газ топлива β была принята равной 20%, что соответствует 10% синтез-газа в стехиометрической топливной смеси.

Установлено, что небольшие добавки синтез-газа ($\beta < 3-5\%$) уменьшают ВЗТВ на 3–7%. Дальнейшее увеличение количества добавок приводит к увеличению ВЗТВ, достигающему 50% для наибольшей из рассмотренных добавок $\beta = 20\%$ во всем диапазоне эквивалентных соотношений.

При анализе влияния добавок синтез-газа на экологические характеристики продуктов сгорания выявлено, что происходит понижение температуры процесса на величину до 50 К в зависимости от количества добавки. Это влечет за собой некоторое уменьшение выхода окислов азота (на 7%) и окиси углерода (на 20%), что свидетельствует о повышении экологической чистоты продуктов сгорания.

Расчеты скорости распространения ламинарного пламени в предварительно перемешанной бензиновоздушной смеси показали, что добавки синтез-газа, так же как и добавки водорода, ускоряют свободное распространение пламени. Однако влияние синтез-газа во много раз меньше, чем водорода. Действительно, если для максимальной рассмотренной добавки синтез-газа увеличение скорости составляет примерно 5%, то при добавлении водорода в количестве 5% — более 50%.

Заключение. Проведенные исследования показали, что добавки водорода и синтез-газа практически не улучшают экологические параметры горения бензина в камере ДВС без изменения режима его работы. Однако добавление водорода существенно ускоряет распространение пламени и делает возможной устойчивую работу ДВС на бедных смесях ($\phi \leq 0.7$). В этом случае смещение в область бедных смесей приводит к значительному уменьшению, практически до исчезновения, выхода вредных веществ. Таким образом, представляется целесообразным проектирование экологически чистых ДВС, работающих на бедных смесях и использующих небольшие примеси водорода в качестве добавки к традиционному топливу.

Обозначения

P — давление газа, атм; T — температура газа, К; T_0 — начальная температура газа, К; V — скорость распространения пламени, см/с; X — мольная доля вещества, %; β — объемная доля бензина, подвергаемого частичному окислению для генерации синтез-газа, по отношению к общему количеству топлива, поступающего в камеру двигателя внутреннего сгорания, %; ϕ — эквивалентное соотношение; τ — время задержки воспламенения, с; ОЧ — октановое число.

Литература

1. **Conte E. and Boulouchos K.** Influence of Hydrogen-Rich Gas Addition on Combustion, Pollutant Formation and Efficiency of an IC-SI Engine//SAE Paper. 2004.
2. **Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., and Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of *n*-heptane oxidation//Combust. Flame. 1998. Vol. 114. Pp. 149–177.
3. **Seiser H., Pitsch H., Seshadri K., Pitz W. J., and Curran H. J.** Extinction and autoignition of *n*-heptane in counterflow configuration//Proc. Combust. Inst. 2000. Vol. 28.
4. **Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., and Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation//Combust. Flame. 2002. Vol. 129. Pp. 253–280.
5. **Sjoberg M. and Dec J. E.** An investigation into lowest acceptable combustion temperatures for hydrocarbon fuel in HCCI engines//Proc. Combust. Inst. 2004. Vol. 30.
6. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Hori M., and Matsunaga N.** An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO–NO₂ conversion in a flow reactor//Proc. Combust. Inst. 1998. Vol. 27. Pp. 389–396.
7. **Чернухо А. П., Мигун А. Н., Жданок С. А., Ростэйн Ж. К., Перрин Ж.** Моделирование разложения перфторметана в микроволновом разряде атмосферного давления//ИФЖ. 2005. Т. 78, № 2. С. 178–188.
8. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
9. **Брей К. Н. К.** Турбулентные течения предварительно перемешанных реагентов // Турбулентные течения реагирующих газов/Под ред. П. А. Либби, Ф. А. Вильямса. М.: Мир, 1983. С. 166–251.