

УДК 621.43

М. Д. ГАРИПОВ, А. А. ГИНИЯТОВ, Р. Ю. САКУЛИН

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ ПОРШНЕВЫХ ДВС С УНИФИЦИРОВАННЫМ РАБОЧИМ ПРОЦЕССОМ

Приведены результаты математического моделирования окисления метановоздушной смеси с добавкой воды. Анализ применительно к условиям поршневых ДВС показал возможность существенного снижения эмиссии оксидов азота при добавке воды. Проведенное исследование продемонстрировало предпочтительность данного метода по сравнению с методом сжигания бедных предварительно перемешанных топливоздушных смесей. *Унифицированный рабочий процесс ДВС; кинетика; вода; токсичность; оксиды азота*

В работе [1] показана возможность реализации унифицированного рабочего процесса, объединяющего лучшие качества двух существующих типов двигателей: топливную экономичность дизеля и удельную мощность бензинового ДВС. Это определяется в основном возможностью работы в широком диапазоне коэффициентов избытка воздуха ($\alpha \approx 1 \div 5$) и оптимальном диапазоне степеней сжатия ($12 \div 15$). Рабочий процесс позволяет реализовать многотопливность в данном диапазоне степеней сжатия, практически сохраняя эффективные показатели при переходе с одного топлива на другое.

Потенциал снижения и закономерности эмиссии вредных веществ в условиях унифицированного рабочего процесса изучены на данный момент недостаточно. При рассмотрении в статье этого вопроса внимание было сосредоточено на подавлении возникновения токсичных компонентов в продуктах сгорания непосредственно в цилиндре двигателя. Особенно это касается эмиссии оксидов азота.

Анализ перспективных методов снижения токсичности продуктов сгорания позволяет выделить двух «лидеров», при реализации которых в газотурбинных установках (ГТУ) удалось снизить содержание оксидов азота до значений менее 10 млн^{-1} [3, 5]:

1) организация рабочего процесса со сжиганием бедных предварительно перемешанных смесей с коэффициентом избытка воздуха в зоне горения $\alpha \approx 2$;

2) организация рабочего процесса со сжиганием обводненных топливоздушных смесей.

Снижение выбросов оксидов азота при сжигании бедных предварительно перемешанных смесей ($\alpha \approx 2$) происходит за счет снижения температуры горения до $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ [5]. Поскольку работа на полной нагрузке с такими коэффициентами избытка воздуха ведет к существенному снижению удельной мощности двигателя, то данный метод более целесообразен в стационарных установках.

В поршневых ДВС, где рабочий процесс, в отличие от газотурбинных, носит циклический характер, наряду с проблемами сгорания бедных смесей, возникают проблемы, связанные с их воспламенением. Для расширения концентрационных пределов воспламенения и сгорания товарных топлив до $\alpha \approx 2$ необходимы очень высокие степени сжатия (> 20), что опять же влечет повышение температуры в зоне горения, значительное увеличение массы двигателя и, следовательно, дополнительное снижение его удельной мощности.

Этих недостатков лишен процесс со сгоранием обводненных околостехиометрических топливоздушных смесей. Поэтому необходимы исследования, направленные на изучение влияния воды на смесеобразование и сгорание различных топлив в условиях унифицированного рабочего процесса.

Одной из важных задач в комплексе данных исследований является изучение вли-

яния воды на кинетику окисления топлив и азота. В статье рассмотрен простейший случай, моделирование гомогенного окисления при отсутствии процессов переноса. В качестве модельного топлива выбран метан, поскольку, во-первых, кинетика его окисления является наиболее достоверно и полно изученной, во-вторых, проблема окисления крупных алифатических углеводородов может быть сведена к проблеме окисления метиловых и этиловых радикалов [2].

Таким образом, целью работы являлось исследование влияния добавок воды на кинетику окисления метана и азота при отсутствии процессов переноса.

Перед исследователями были поставлены следующие задачи:

1) определение влияния температуры на эмиссию оксидов азота при сгорании около-стехиометрических смесей с добавками и при отсутствии добавок воды;

2) сравнение с методом сжигания бедных предварительно перемешанных смесей с коэффициентом избытка воздуха в зоне горения $\alpha \approx 2$ и $T \approx 1700$ К.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Детальный кинетический механизм окисления метана и азота, лежащий в основе разработанной математической модели, был взят из работы [6]. Данная схема состоит из 639 реакций, определяющих изменение концентраций 126 компонентов.

Для химического процесса скорость образования (расходования) k -го вещества может быть записана как [11]:

$$\omega_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i, \quad (k = 1, \dots, K),$$

где

$$v_{ki} = v_{ki}' v_{ki}''.$$

Скорость i -й реакции q_i равна разности прямых и обратных скоростей:

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''},$$

где $[X_k]$ — молярная концентрация k -го вещества, v_{ki}' , v_{ki}'' — стехиометрические коэффициенты k -го вещества i -й реакции, индексы ' и '' обозначают принадлежность к прямой и обратной реакции соответственно, k_{fi} и k_{ri} —

прямая и обратная константы скорости для (i -й) реакции. Константы прямых реакций представлены в Аррениусовой форме:

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right).$$

Константы обратных реакций определяются по соотношению:

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{c_i}},$$

где K_{c_i} — константа равновесия (концентрационная), которая может быть найдена из термодинамических параметров:

$$K_{c_i} = K_{p_i} \left(\frac{P_{\text{атм}}}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^K v_{ki}}.$$

Константа равновесия

$$K_{p_i} = \prod_k \left(\frac{p_k}{p_0}\right)^{\nu_k},$$

обозначаемая в отечественной литературе как K_0 — стандартная константа равновесия, определяется из зависимости:

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i^o}{R} - \frac{\Delta H_i^o}{RT}\right),$$

где слагаемые вычисляются с помощью полиномиальных зависимостей NASA (семикоэффициентный формат), которые приведены в [9, 10, 11]:

$$\frac{\Delta S_i^o}{R} = \sum_{k=1}^K v_{ki} \frac{S_k^o}{R},$$

$$\frac{\Delta H_i^o}{RT} = \sum_{k=1}^K v_{ki} \frac{H_k^o}{RT}.$$

Численное решение жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений осуществлялось методом Гира [7, 8]. Математическая модель была реализована на языке программирования C++.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Поставленные задачи в условиях поршневого ДВС определяют выбор изотермической реакции при постоянном объеме как наиболее удобного для анализа варианта моделирования. В такой постановке можно абстрагироваться от вопросов, связанных с тепло-массообменными процессами, которые связаны с конкретным двигателем.

В двигателях с унифицированным рабочим процессом предполагается, что подавляющая часть массообменных процессов происходит после закрытия органов газообмена. Количество воздуха в цилиндре в этих условиях не должно зависеть от количеств топлива и воды. Поэтому концентрация воздуха во всех расчетах задавалась одинаковой. Поскольку подвод теплоты в двигателе с унифицированным рабочим процессом близок к изохорному, то начальная концентрация воздуха определялась по параметрам конца сжатия ($P \approx 3$ МПа, $T \approx 780$ К):

$$c_{\text{возд}} = \frac{P}{RT}.$$

Моделирование с данной концентрацией воздуха проводилось при различных значениях температуры: 1700; 1800; 1900; 2000; 2500; 2800 К. Концентрация воды для каждой температуры подбиралась таким образом, чтобы давление оставалось неизменным независимо от температуры и соответствовало давлению в отсутствие воды при $T = 2800$ К и $\alpha = 1,1$:

$$c_{\text{воды}} = \frac{P_{\Gamma}}{RT_{\Gamma}} - (c_{\text{возд}} + c_{\text{топл}}).$$

Отметим еще раз, что мы абстрагировались от вопросов, связанных со способом снижения температуры и соответственно необходимым агрегатным состоянием воды перед сгоранием.

Концентрация топлива при расчете температурных зависимостей, как в присутствии воды, так и при ее отсутствии оставалась неизменной и соответствовала составу $\alpha = 1,1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение равновесных значений концентраций различных веществ, полученных по вышеприведенной модели и по программе расчета равновесного состава и свойств многокомпонентных систем «АСТРА», разработанной профессором Б. Г. Трусовым, показало, что различие результатов моделирования составляет менее 1%.

В таблице приведены равновесные значения концентраций (моль/м³) оксида азота при различных температурах. На рис. 1, 2 представлены зависимости эмиссии оксидов азота от времени при различных температурах без добавки и с добавкой воды соответственно. Время реакции 10 мс приблизительно соответствует продолжительности теплоподвода в поршневом двигателе на низкой (1200–1500 об/мин) частоте вращения коленчатого вала. Из графиков и таблицы видно, что равновесная концентрация оксидов азота за это время успевает установиться только при 2800 и 2500 К.

При более низких температурах равновесие установиться в данных условиях эксперимента не успевает. Начинает сказываться влияние добавок воды на эмиссию оксидов азота. В основе данного механизма лежит увеличение времени достижения равновесия за счет снижения в присутствии воды сверхравновесных концентраций радикалов (рис. 3). При $T = 1900$ К, например, максимальные концентрации определяющих радикалов с добавками воды и без добавок воды соотносятся как:

$$\begin{aligned} \frac{N}{N_{\text{в}}} : \frac{O}{O_{\text{в}}} : \frac{CH}{CH_{\text{в}}} : \frac{H}{H_{\text{в}}} : \frac{OH}{OH_{\text{в}}} &\approx \\ &\approx 12 : 5 : 3,5 : 2,5 : 1,3. \end{aligned}$$

Влияние этих радикалов на эмиссию оксида азота хорошо прослеживается по рис. 4, 5.

Видно, что основную роль в окислении азота при данной температуре играет атомарный кислород. Здесь следует отметить, что анализ, проведенный для реакции при 2500 К, дает также высокую зависимость от атомарного кислорода, но с той разницей, что подавляющее количество N и NO образуется по механизму Зельдовича. Из рис. 7 видно, что основной причиной значительного уменьшения при добавке воды сверхравновесной концентрации атомарного кислорода является существенное увеличение скорости реакции $O + H_2O = OH + OH$.

Чем ниже температура, тем значительнее доля оксида азота, образованного в период времени существования больших сверхравновесных концентраций.

Таблица

	1700 К	1800 К	1900 К	2000 К	2500 К	2800 К
N	2,8E-10	1,8E-09	9,5E-09	4,2E-08	1,2E-05	1,4E-04
O	3,6E-04	9,6E-04	2,3E-03	4,9E-03	9,2E-02	3,3E-01
NO	4,2E-01	6,0E-01	8,2E-01	1,1E+00	3,1E+00	5,1E+00

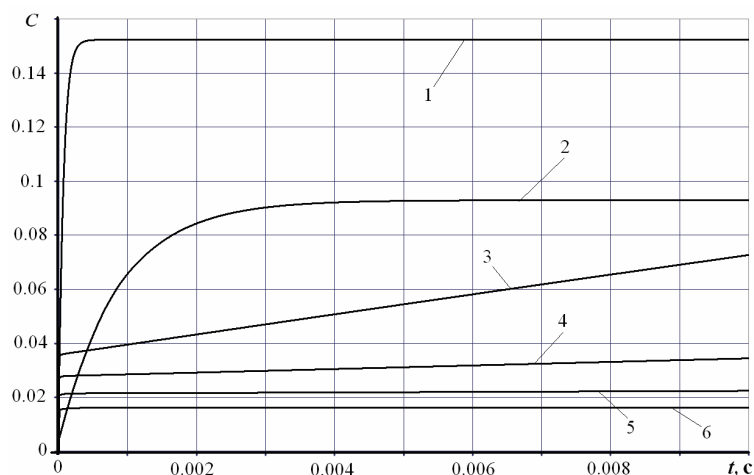


Рис. 1. Зависимость концентрации NO от времени при различных температурах без добавки воды: 1 – $T = 2800$ К ($C \times 0,03$, моль/м³); 2 – $T = 2500$ К ($C \times 0,03$, моль/м³); 3 – $T = 2000$ К (C , моль/м³); 4 – $T = 1900$ К (C , моль/м³); 5 – $T = 1800$ К (C , моль/м³); 6 – $T = 1700$ К (C , моль/м³)

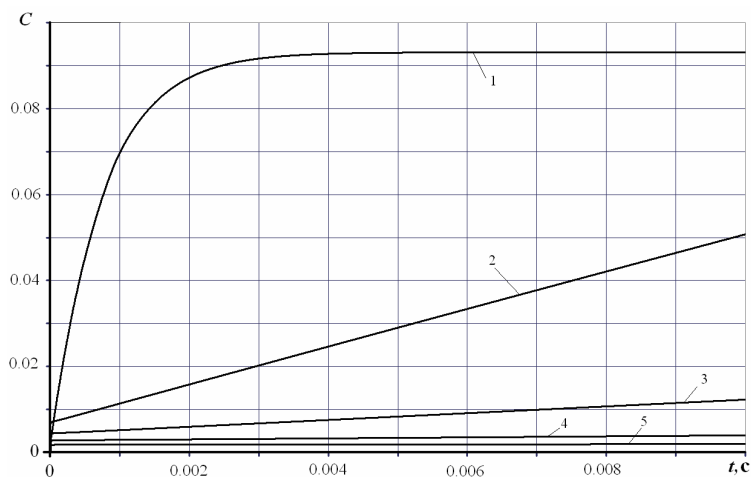


Рис. 2. Зависимость концентрации NO от времени при различных температурах с добавкой воды: 1 – $T = 2500$ К ($C \times 0,03$, моль/м³); 2 – $T = 2000$ К (C , моль/м³); 3 – $T = 1900$ К (C , моль/м³); 4 – $T = 1800$ К (C , моль/м³); 5 – $T = 1700$ К (C , моль/м³)

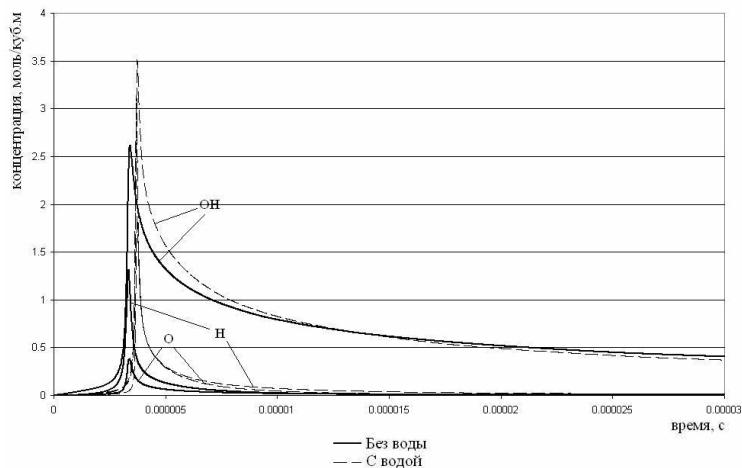


Рис. 3. Изменение концентрации радикалов H, O, OH в процессе реакции

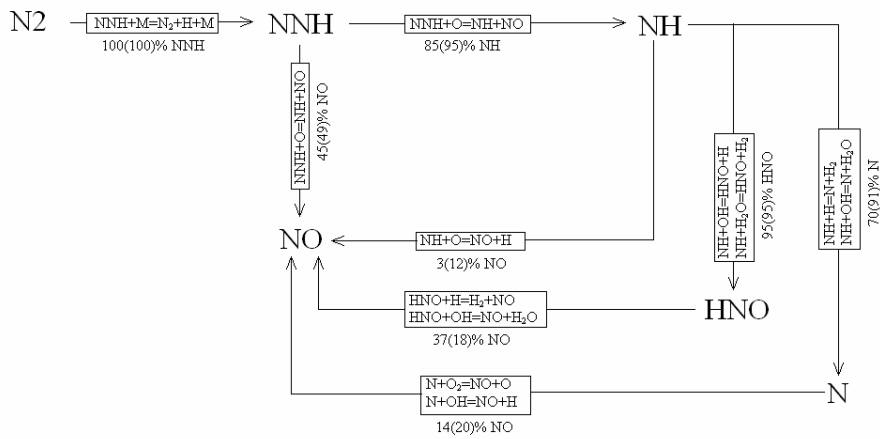


Рис. 4. Схема основных путей образования NO (относительные количества образовавшихся веществ в соответствующих реакциях обозначены: перед скобками — с водой, в скобках — без воды)

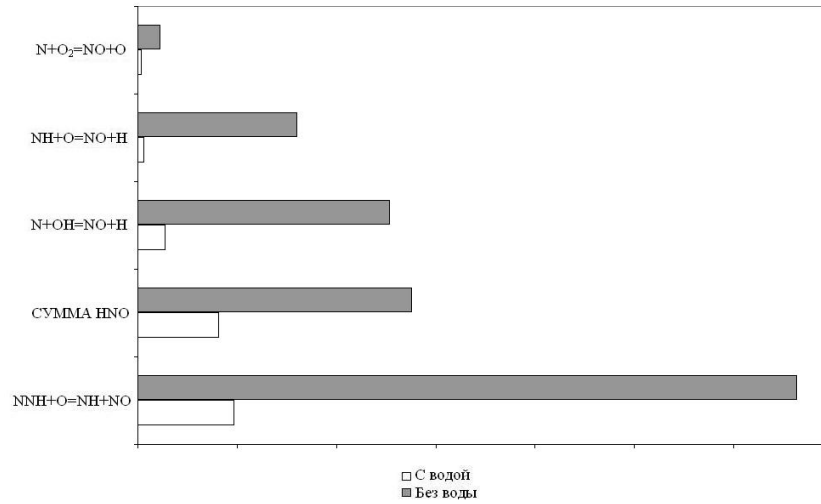


Рис. 5. Вклад основных реакций в образование NO (под суммой HNO подразумевается общий вклад реакций, идущих через HNO)

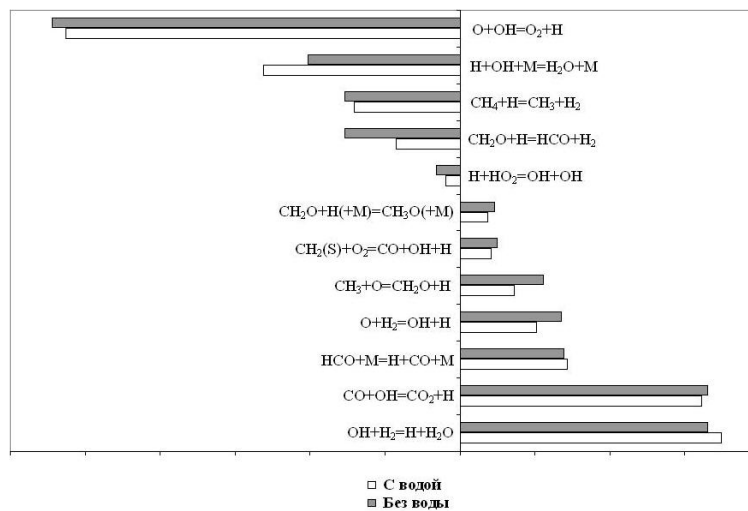


Рис. 6. Вклад основных реакций в образование и расходование радикала H (правая часть гистограммы описывает образование, а левая расходование компонента)

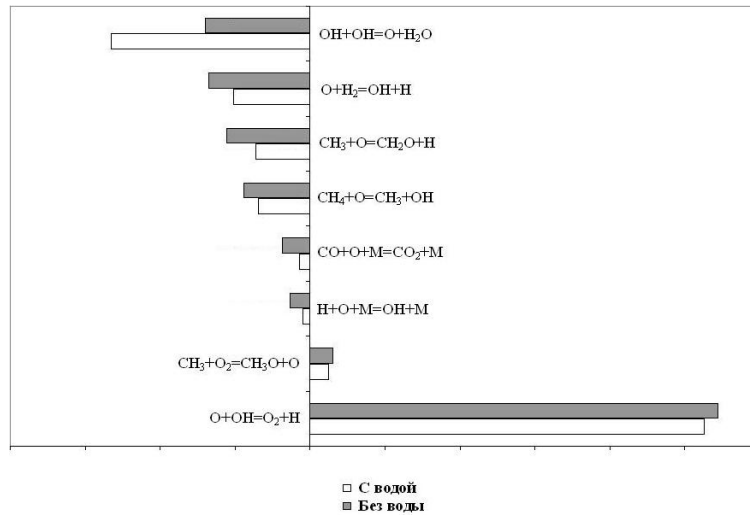


Рис. 7. Вклад основных реакций в образование и расхождение радикала О

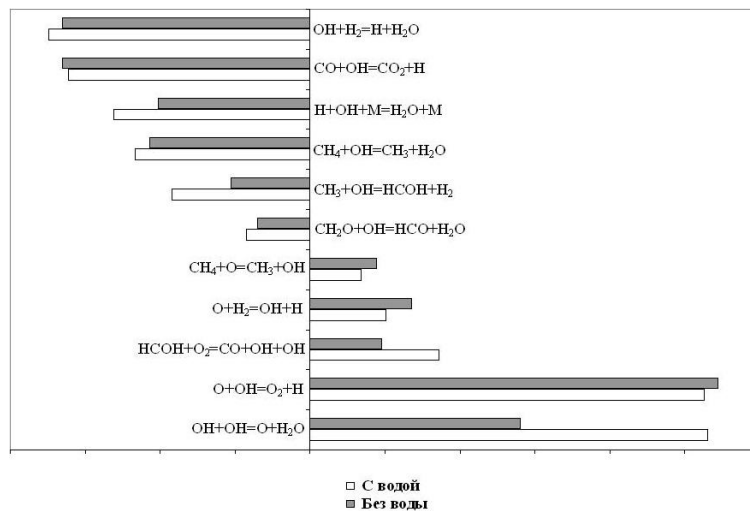


Рис. 8. Вклад основных реакций в образование и расхождение радикала ОН

При температуре 1900 К скачок концентрации оксида азота с добавками воды в области с большими сверхравновесными концентрациями более, чем в 6 раз меньше соответствующего значения без добавок воды (см. рис. 9). За первоначальным скачком следует более медленное изменение концентрации, результатом чего является уменьшение к 10 мс отношения концентраций оксида азота до приблизительно 3 единиц (рис. 1, 2). При температурах ниже 1900 К концентрация оксидов азота практически целиком определяется концентрацией, образованной в «сверхравновесный» период времени (рис. 1, 2).

На рис. 10 представлены зависимости концентрации оксидов азота, образованные за 10 мс с добавками и без добавок воды, от температуры. Видно, что замедление падения концентрации оксида азота с уменьшением температуры в обоих случаях начинается в

районе близком к 1900 К. Выход оксида азота с добавкой воды при этой температуре даже ниже, чем при 1700 К, но без добавки воды.

При 1700 К и без добавки воды проведен расчет для $\alpha = 2$. Данные приведены на рис. 11, 12. Концентрация оксида азота к 10 мс составляет приблизительно $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/м³, что также выше концентрации, образовавшейся в случае окисления околостехиометрической смеси при 1900 К с добавкой воды. При этом продолжительность окисления в последнем случае ниже (рис. 12).

Сравнив скорости окисления околостехиометрических смесей метана при 1900 К с добавкой и без добавки воды, можно заметить (рис. 13), что в случае применения воды процесс окисления в начальной стадии идет заметно интенсивнее. На последней стадии процесс несколько замедляется и скорости пре-

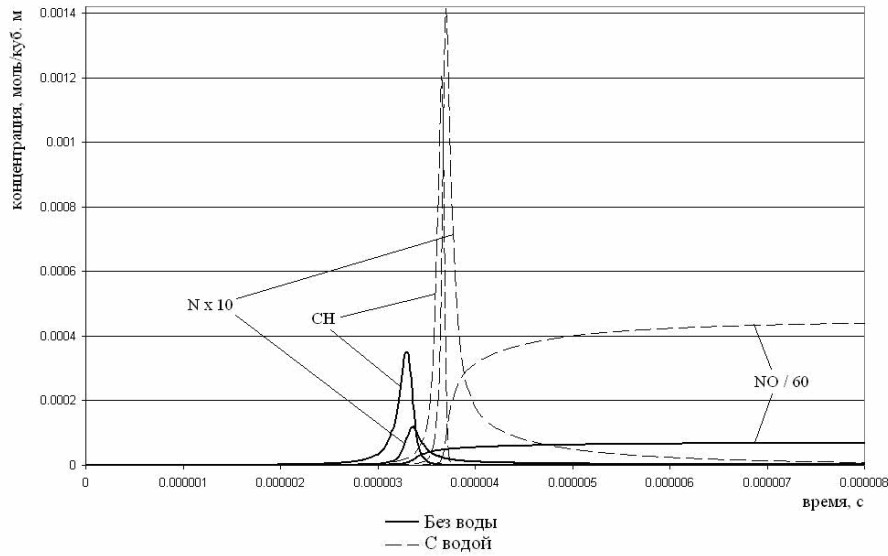


Рис. 9. Изменение концентрации CH , $\text{N} \times 10$, $\text{NO} / 60$ при температуре 1900 К и $\alpha = 1,1$

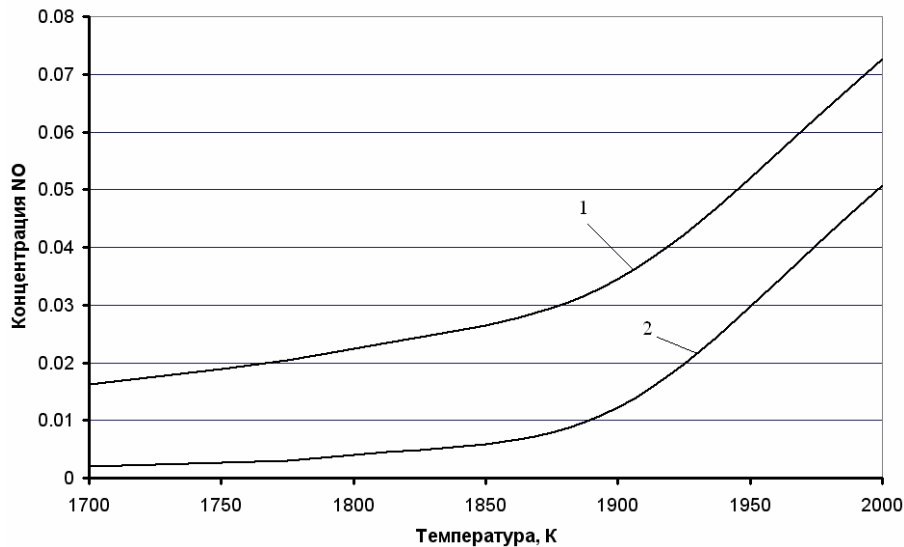


Рис. 10. Зависимость концентрации оксидов азота от температуры: 1 — без добавки воды; 2 — с добавкой воды

вращения CO в CO_2 практически выравниваются.

Из рис. 15 видно, что роста скорости реакции $\text{CO} + \text{OH}$ при добавке воды, вопреки общепринятому мнению [4], в выбранных условиях численного эксперимента не происходит.

Причины более быстрого окисления в начале процесса становятся ясными после анализа рис. 14 и 16. Видно, что наибольшее количество прореагировавшего метана приходится на реакцию $\text{CH}_4 + \text{OH}$. Количество образованных радикалов OH в случае добавки воды значительно больше, в основном, благодаря существенному увеличению скорости реакции разветвления $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$ (рис. 7, 8). Здесь следует отметить, что, несмо-

тря на более низкую максимальную концентрацию OH в случае добавки воды, средние концентрации OH практически не отличаются даже за первые 15 мкс расчета. Уменьшение концентрации O и одновременное увеличение концентрации OH в начальный период времени при добавке воды вызывают перераспределение доли различных путей окисления в суммарном процессе образования конечных продуктов реакции (см. рис. 14, 15, 16).

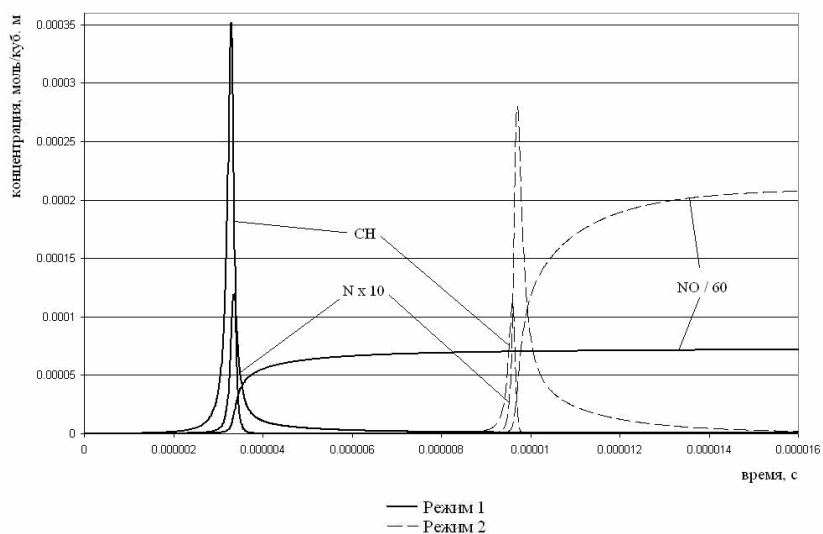


Рис. 11. Изменение концентрации CH, N x 10, NO/60: режим 1 – $T = 1900$ К, $\alpha = 1,1$; режим 2 – $T = 1700$ К, $\alpha = 2$

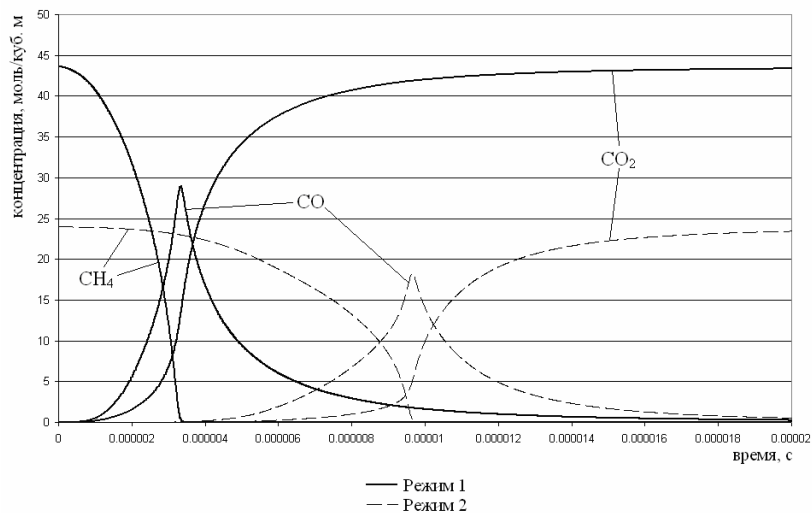


Рис. 12. Изменение концентрации CH₄, CO, CO₂: режим 1 – $T = 1900$ К, $\alpha = 1,1$; режим 2 – $T = 1700$ К, $\alpha = 2$

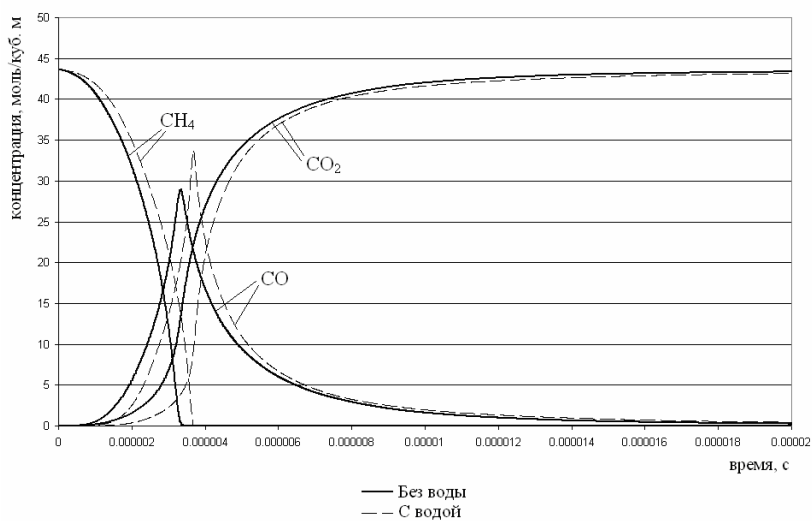


Рис. 13. Изменение концентрации CH₄, CO, CO₂ при температуре 1900 К и $\alpha = 1,1$

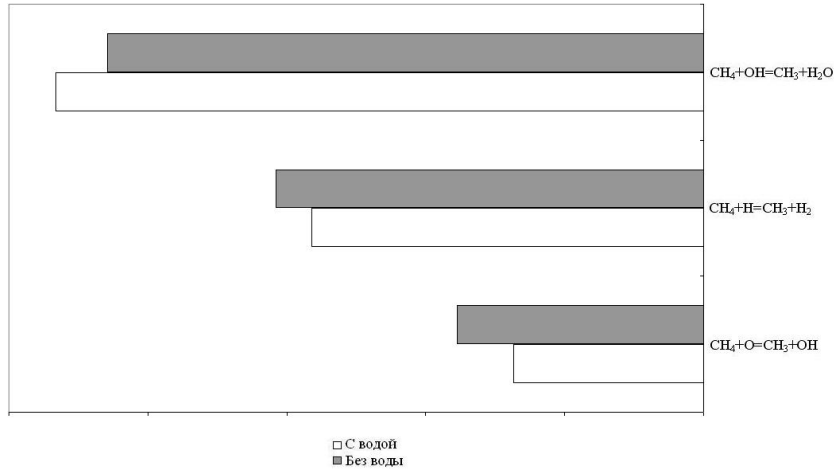


Рис. 14. Вклад основных реакций в расходование CH₄

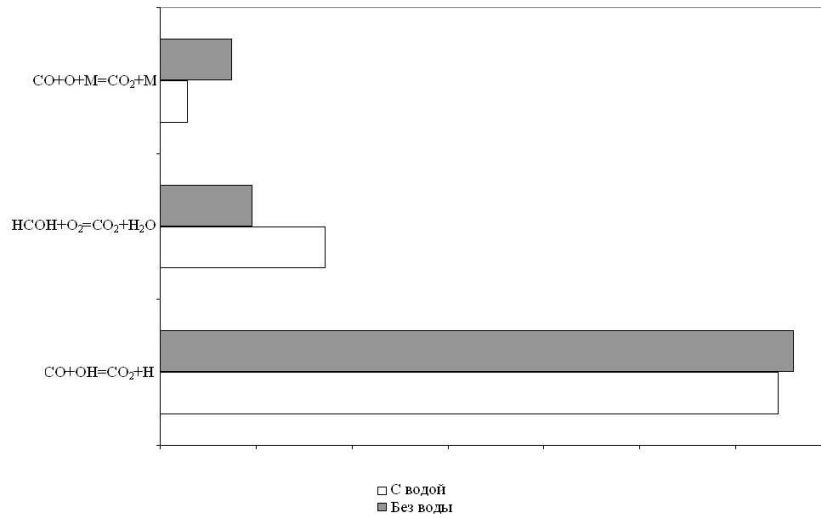


Рис. 15. Вклад основных реакций в образование CO₂

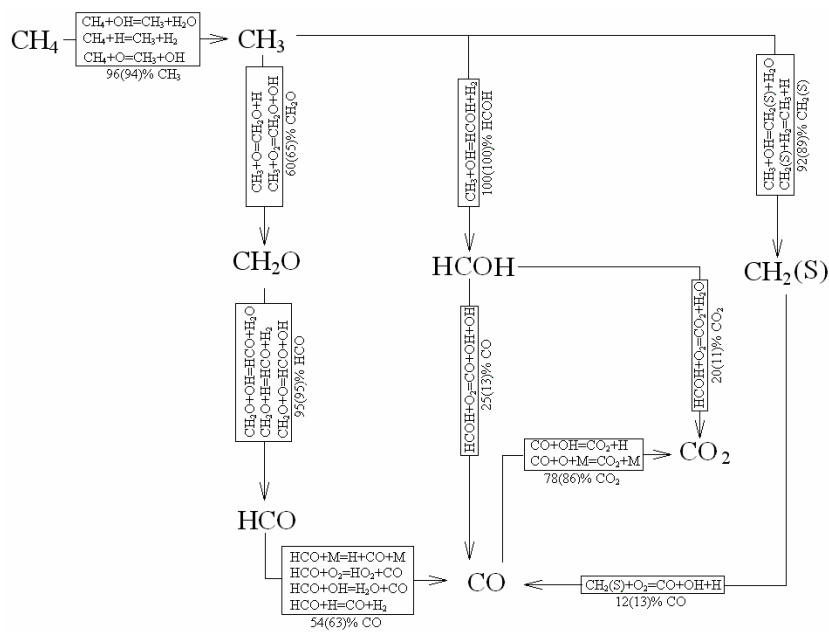


Рис. 16. Схема основных путей образования CO₂ (относительные количества образовавшихся веществ в соответствующих реакциях обозначены: перед скобками — с водой, в скобках — без воды)

ВЫВОДЫ

1. В основе кинетического механизма влияния воды на эмиссию оксида азота лежит увеличение времени достижения равновесия за счет снижения в присутствии воды сверхравновесной концентрации атомарного кислорода. Это влияние зависит от температурного диапазона реакции. При $T \approx 2500$ К и выше это влияние несущественно.

При $T \approx 1900 \div 2500$ влияние будет зависеть от времени пребывания продуктов сгорания при данных температурах. При $T \leq 1900$ К влияние наибольшее и практически не зависящее от времени пребывания продуктов сгорания при высоких температурах, поскольку время достижения равновесия гораздо больше временных промежутков, характерных для продолжительности сгорания в поршневых ДВС.

2. Сравнение двух методов снижения эмиссии оксидов азота показало, что организация процесса сжигания околостехиометрической обводненной смеси более предпочтительна с кинетической точки зрения по сравнению с организацией сжигания бедных предварительно перемешанных смесей, поскольку при равнозначных концентрациях оксида азота температура, а следовательно, и скорость реакции окисления метана в случае добавок воды оказывается большей. Это обстоятельство способствует большей устойчивости и полноте горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов, А. О.** Рабочий процесс многотопливного поршневого двигателя / А. О. Борисов, М. Д. Гарипов, Р. Д. Еникеев [и др.]. Уфа : ДизайнПолиграфСервис, 2008. 272 с.
- Варнатц, Ю.** Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. 352 с.
- Иванов, А. А.** Новые технологии сжигания природного газа для экологически чистой энергетики / А. А. Иванов [и др.] // Известия Российской академии наук. Энергетика. 2007. № 5. С. 115–124.
- Кормилицын, В. И.** Экологические аспекты сжигания топлива в паровых котлах / В. И. Кормилицын. М. : МЭИ, 1998. 336 с.
- Тумановский, А. Г.** Проблема и пути создания малотоксичных камер сгорания для перспективных стационарных ГТУ / А. Г. Тумановский, М. Н. Гутник, В. Д. Васильев [и др.] // Теплоэнергетика. 2006. № 4. С. 22–25.
- Marinov, N.** An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO₂ Conversion in a Flow Reactor / N. Marinov, W. Pitz, C. Westbrook [et al] // 27th Intern. Symposium on Combustion Boulder, CO September 2–7, 1998.
- Gear, C. W.** The automatic integration of ordinary differential equations / C. W. Gear // Communications of the ACM, 14, 3 (March 1971), P. 176–179.
- Gear, C. W.** Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations / C. W. Gear. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
- Chemistry. Materials. Earth. Life sciences [Электронный ресурс] (<http://www-cmls.llnl.gov>).
- Kee, R. J.** The CHEMKIN Thermodynamic Data Base / R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller // Sandia National Laboratories Report SAND87-8215B, 1990.
- Kee, R. J.** CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package For The Analysis Of Gasphase Chemical And Plasma Kinetics / R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller // Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, Printed May 1996.

ОБ АВТОРАХ



Гарипов Марат Данилович, ст. преп. каф. ДВС. Дипл. магистр техники и технологий (УГАТУ, 1999). Канд. техн. наук по тепловым двигателям (УГАТУ, 2004). Иссл. в обл. перспективных рабочих процессов ДВС, биотоплив.



Гиниятов Айнур Ахьярович, студент кафедры двигателей внутреннего сгорания.



Сакулин Роман Юрьевич, асп. каф. двигателей внутреннего сгорания. Дипл. магистр по поршневым и комбинированным двигателям внутреннего сгорания (УГАТУ, 2006). Готовит дисс. в обл. снижения токсичности ДВС.

УДК 621.822-242.3.001.573:004.43

С. А. ЗАГАЙКО

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗНАШИВАНИЯ ПОРШНЕВОГО КОЛЬЦА ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Рассмотрены особенности моделирования изнашивания верхнего поршневого компрессионного кольца двигателя внутреннего сгорания с учетом его перемещений и вибраций в канавке поршня ДВС и предложена методика оценочного расчета поршневого кольца на ресурс. *Поршневое кольцо; изнашивание; ресурс*

Сроком службы сложной технической системы является календарная продолжительность эксплуатации этой системы до разрушения или другого предельного состояния. Предельное состояние технической системы может устанавливаться по изменениям параметров, по условиям безопасности, по экономическим показателям, по устареванию, по необходимости первого капитального ремонта и т. п.

Выход из строя деталей и рабочих органов машин при нормальных условиях эксплуатации происходит вследствие различных видов физического износа: усталостных разрушений, ползучести материалов, механического износа, коррозии, эрозии, кавитации, старения материала и др.

Современное состояние теории рабочих процессов машин, наличие обширной экспериментальной техники для определения рабочих нагрузок и высокий уровень развития прикладной теории упругости при относительно хороших знаниях физических и механических свойств материалов позволяют обеспечить достаточную прочность деталей машин с большой гарантией от их поломки в нормальных условиях эксплуатации. Поэтому наиболее распространенной причиной выхода деталей и рабочих органов машин из строя является не поломка, а износ и повреждение рабочих поверхностей [1].

Именно поэтому прогнозирование величины износа (фактически ресурса) поршневых колец на стадии проектирования является небезынтересной областью в инженерных науках. Знание значения величины износа кольца (как детали, лимитирующей межремонтный промежуток) в установленный ре-

сурс двигателя трудно переоценить. Давно известно, что какие-то ни было проблемы на стадии проектирования решить гораздо проще, надежнее, быстрее и, что немаловажно, дешевле, чем обнаружить недостатки на стадии испытаний или, что еще хуже, на стадии эксплуатации изделия. Не менее важна проблема достоверности результатов в моделировании изнашивания объекта. Для повышения достоверности результатов в моделировании износа существует два пути. Исходя из формулы $U = I \cdot L$, где U — линейная величина износа [м], I — безразмерная величина износа, L — путь трения [м], нетрудно заметить, что, сократив ошибки в составляющих формулы, можно добиться желаемого результата. В данной статье был рассмотрен метод увеличения точности в определении пути, пройденного кольцом — L , не забывая при этом о корректном моделировании изменения величины безразмерного износа — I .

При составлении математической модели движения кольца возникла гипотеза, согласно которой кольцо, помимо основного движения, связанного с перемещением поршня, имеет относительные перемещения в канавке поршня, причем направление может не совпадать с направлением перемещения поршня. Поэтому величина перемещения может отклоняться в ту или иную сторону. Приведенные математические модели описывают перемещение кольца и процесс его изнашивания.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ КОЛЬЦА В ПОРШНЕВОЙ КАНАВКЕ

Для уяснения физической сути теории вибрации кольца рассмотрим схему кольцевого