

В.А.Лиханов

**СГОРАНИЕ
И САЖЕОБРАЗОВАНИЕ
В ЦИЛИНДРЕ
ГАЗОДИЗЕЛЯ**



Киров 2000

В.А. ЛИХАНОВ

**СТОРАНИЕ И САЖЕОБРАЗОВАНИЕ
В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ**

Рецензенты: - доктор технических наук, профессор **В.Н. Ложкин**;
- доктор технических наук, профессор **В.Р. Петриченко**

В.А. ЛИХАНОВ. Сгорание и сажеобразование в цилиндре газодизеля.
Киров, НИИСХ Северо-Востока, 2000, 104 с.: ил.

Рассмотрены вопросы смесеобразования, подготовки к самовоспламенению, феноменология и химизм самовоспламенения и горения дизельного топлива, впрыскиваемого в метановоздушную среду цилиндра газодизеля, феноменология и химизм, феноменологическое и математическое моделирование результирующего сажеобразования при сгорании метановоздушной среды в цилиндре газодизеля. Рассмотрены вероятностные и расширенная схема результирующего сажеобразования, с новыми путями, этапами и цепями образования сажи на основе современных воззрений на эту проблему. Предложены новые математические модели определения расчетной критической температуры и кинетического уравнения дегидрогенизации метана в цилиндре газодизеля, параметра сажеобразования и основных показателей углеродных комплексов при горении метановоздушной среды в цилиндре газодизеля.

Предназначена для научных, инженерно-технических работников и аспирантов, занимающихся исследованиями, разработкой и испытаниями в области применения альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания.

Иллюстраций - 6. Библиография - 205 названий.

С 3703030000-042 Без объявления
004351-2000

ISBN 5-7352-0042-9

© НИИСХ Северо-Востока, 2000.
© В.А. Лиханов, 2000.

ВВЕДЕНИЕ

Двигатели тракторов и автомобилей, представляющие основу мобильного обеспечения сельскохозяйственного производства Российской Федерации и стран СНГ, являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды и потребителями моторных нефтяных топлив. Так, автотранспорт в странах СНГ потребляет в год около 60 млн. тонн топлива, только в сельском хозяйстве этих стран находится около 3 млн. тракторов и более миллиона комбайнов. При этом необходимо иметь в виду, что все тракторные и комбайновые двигатели - дизели.

В связи с тем, что дизели, кроме определенного экологического преимущества (меньшая эквивалентная токсичность в 1,5...2 раза по сравнению с карбюраторными двигателями), имеют высокую топливную экономичность (на 25...30%), этот тип ДВС необходимо рассматривать как наиболее перспективный практически во всех отраслях хозяйства.

По ориентировочной оценке специалистов суммарная масса выбросов всех дизелей, находящихся в странах СНГ, составляет 14...18 млн. тонн в год. Причисляемый ими суммарный экологический ущерб для окружающей среды оценивался в 3...4 млрд. руб. в год в ценах 1984 года.

В ОГ дизелей содержится несколько сотен различных компонентов, многие из которых токсичны. Они попадают на растения, почву, вдыхаются животными и людьми, снижают урожайность, ухудшают качество сельскохозяйственной продукции, оказываются в организмах животных и людей, в потребляемой ими пище.

Анализ состояния проблемы антропогенного и техногенного воздействия транспортных средств на окружающую среду позволяет сделать вывод, что при существующих тенденциях в развитии транспортного комплекса России (технического уровня тракторов и автомобилей, качества топлив и масел, состоянии работ по контролю и уменьшению вредных выбросов) его негативное воздействие на окружающую среду через 5...10 лет значительно усилится.

Как и за рубежом, основным направлением по снижению загрязнения атмосферного воздуха от вредных выбросов тракторов и автомобилей в сельском хозяйстве России будут: улучшение качества ДВС и их социально-экологических характеристик, снижение расхода топлива, ускоренное развитие транспортных средств, работающих на альтернативных моторных топливах ненефтяного происхождения и имеющих улучшенные эксплуатационные показатели.

Крайне неблагоприятная экологическая обстановка во многих регионах, международные обязательства России по охране окружающей среды, определяют важность работ, направленных на ее оздоровление, в первую очередь на снижение загрязнения атмосферного воздуха от вредного выброса транспортных средств.

Отмечено, что на долю ДВС приходится более 50 % глобального и до 80...90 % регионального загрязнения воздуха, причем доля выбросов в локальных участках может значительно превышать средние значения по городу, региону, что приводит к созданию там экологически экстремальных условий.

Вместе с тем весьма актуальным для хозяйства России является проблема экономии нефтяного моторного топлива, исследование возможности его замены на альтернативные виды топлива ненефтяного происхождения и использование их в двигателях транспортных средств.

При этом особый интерес представляют задачи одновременного улучшения экологических и эффективных показателей дизелей транспортных средств.

В связи с такой постановкой проблемы, Указом Президента Российской Федерации от 13 июня 1996 года №884 «О доктрине развития российской науки» и постановлением Правительства Российской Федерации от 17 апреля 1995 года № 360 «О государственной поддержке развития науки и научно-технических разработок», решением Правительственной комиссии по научно-технической политике (протокол заседания от 28 мая 1996 года № 2, ВК-П27-П8-36пр) разработка транспортных средств на альтернативных видах топлива включена в перечень критических технологий федерального уровня. Это говорит о практической значимости технологии, ее влияния на развитие общественного производства. Кроме того, во исполнение Указа Президента Российской Федерации от 7 мая 1995 года № 472 «Об основных направлениях энергетической политики и структурной перестройки топливно-энергетического комплекса Российской Федерации на период до 2010 года» и Закона РСФСР от 19 декабря 1991 года 2060-1 «Об охране окружающей природной среды», Правительством Российской Федерации за последние годы принят ряд постановлений, направленных на улучшение использования альтернативных видов топлива в двигателях:

- от 15 января 1993 года № 31 «О неотложных мерах по расширению замещения моторных топлив газом»;

- от 15 апреля 1994 года №325 «О создании Комиссии по использованию природного и сжиженного нефтяного газа в качестве моторного топлива»;

- от 6 марта 1996 года №263 «О федеральной целевой программе «Топливо и энергия» на 1996-2000 годы».

Кроме того подготовлен Федеральный Закон «Об использовании природного газа в качестве моторного топлива».

Анализ передовых направлений научных исследований, проведенных за рубежом и в странах СНГ, посвященных данной проблеме, позволяет сделать вывод, что для практической реализации в двигателях транспортных средств и, в первую очередь, в дизелях, возможно использование тако-

го альтернативного топлива, как природный газ, который имеет нефтегазовое происхождение и может существенно улучшить эксплуатационные показатели дизелей и при этом расширить ресурсы моторного топлива.

В ряде институтов бывшего СССР в разные годы велись работы по исследованию использования в дизелях альтернативных топлив нефтегазового происхождения, в первую очередь природного газа. Результаты теоретических работ и экспериментальных исследований отражены в работах: Аксенова Д.Т., Васильева Ю.Н., Вырубова Д.Н., Генюха К.И., Гуревича Н.А., Гольдבלата И.И., Долганова К.Е., Кайдалова А.А., Кеймаха Я.И., Кесенофонтова С.И., Коллерова Л.К., Кудряша А.П., Лебелова С.Е., Мазинга Е.К., Мансфельда Г.Г., Маршакского В.П., Мурашова О.Д., Муталибова А.А., Основенко Н.Е., Петриченко А.И., Раваиди А.А., Самоля Г.И., Струнте Б.Н., Субоча Н.И., Чудакова Е.А. и других.

Исследования по созданию малотоксичных дизелей подземного назначения, автомобильных дизелей, дизелей для железнодорожного транспорта отражены в работах Батурина С.А., Варшавского И.Л., Викерта М.М., Воинова А.Н., Гаршовеца В.Е., Гладкова О.А., Жегалина О.П., Кратко А.П., Крутлова М.Г., Кутенев В.Ф., Лерман Е.Ю., Мочешникова Н.А., Павловича Л.М., Рафаелес-Ламарка Э.Э., Сайкина А.М., Свиридова Ю.Б., Смайлиса В.И., Филипповича Т.Р., Фурсы В.В., Френкеля А.И., Шатрова Е.В. и других.

Образованию сажи в цилиндре дизелей посвящены работы Баранова Н.А., Батурина С.А., Вагнера В.А., Варшавского И.Л., Викерта М.М., Гладышева А.В., Гуреева А.А., Дыченко Н.Х., Звонова В.А., Кратко А.П., Крутого В.И., Курочкина В.А., Ложкина В.Н., Лоскутова А.С., Маазрова В.В., Матиевского Д.Д., Мачульского Ф.Ф., Махова В.З., Петриченко Р.М., Разлейцева Н.Ф., Синицына В.А., Смайлиса В.И., Фурсы В.В. и других исследователей.

Углубленный анализ результатов научных исследований показывает, что зарубежными учеными и отечественными исследователями разработаны предпосылки, проведены глубокие экспериментальные работы на базе высококачественной измерительной техники по экологическим исследованиям дизелей. Вместе с тем необходимо отметить, что исследования по применению альтернативных топлив проводились без должного учета взаимосвязи экологических и эффективных показателей дизелей, практически нет работ по исследованию процессов сгорания и образованию наиболее токсичных компонентов, в первую очередь сажи в цилиндрах дизелей, работающих на альтернативных топливах. Все это затрудняло понимание многих вопросов, связанных с использованием природного газа в дизелях и образованием токсичных компонентов.

Частичному восполнению этих пробелов, в области смесеобразования, подготовки к самовоспламенению, феноменологии и химизма самовоспламенения и горения дизельного топлива, впрыскиваемого в метановоздушную среду цилиндра газодизеля, феноменологии и химизма, феноменологического и математического моделирования результирующего сажеобразования при сгорании метановоздушной среды в цилиндре газодизеля, рассмотрению вероятностных и расширенных схем результирующего сажеобразования с новыми путями, этапами и цепями образования сажи на основе современных воззрений на эту проблему и посвящена настоящая работа. Кроме того, предложены новые математические модели определения расчетной критической температуры и кинетического уравнения дегидрогенизации метана в цилиндре газодизеля, параметра сажеобразования и основных показателей углеродных комплексов при горении метановоздушной среды в цилиндре газодизеля.

Автор выражает глубокую признательность доктору технических наук профессору Вятского государственного технического университета Кузьмину В.А. за консультации и помощь в данной работе.

1. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ СМЕСЕОБРАЗОВАНИЯ, ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ

1.1. Феноменология смесеобразования в топливном факеле, впрыскиваемом в метановоздушную среду цилиндра газодизеля

Проведенные исследования [1...30] позволяют трактовать феноменологию смесеобразования в топливном факеле, впрыскиваемом в МВС цилиндра газодизеля, следующим образом.

В процессе истечения из сопла форсунки 6 (рис. 1.1) струя углеводородного топлива разогнается до больших скоростей с высоким значением R_0 . После ее вылета происходит резкое расширение струи. Гидравлический удар, совместно с турбулентными пульсациями и волновыми колебаниями порождают силы, превосходящие поверхностное натяжение жидкости, что приводит к распаду струи на капли, каждая из которых движется с приданными скоростями [26, 27]. Капля жидкого топлива будет иметь скорость W_k . Теория распада струи топлива до сих пор не создана, но в первом приближении возможно использование эмпирических выражений [208] для определения основных показателей частицы – диаметра каплей d_k и функции их распределения [27].

В устье 5 факела плотность капель исключительно высока, поскольку они образуются из целой струи при ее распаде и волны распылителя будут иметь место их взаимодействие между собой по глубине и фронту. Известно [26, 27], что при расстоянии между каплями по фронту более $6d_k$ и более $12d_k$ по направлению движения, капли движутся независимо. Однако, при меньших расстояниях, взаимодействие капель между собой имеет место, что и является принципиальным отличием факела топлива от индивидуальных капель [14, 15].

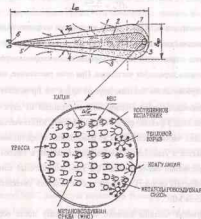


Рис. 1.1. Схема топливного факела при впрыскивании в МВС: 1 - оболочка факела; 2 - ядро факела; 3 - фронтальная зона факела (фронт); 4 - шлейф факела; 5 - устье факела; 6 - сопло форсунки; 7 - пограничный слой МВС; 8 - потоки МВС, показываемые в движении

Вместе с тем не отрицается тот факт, что распределение капель неоднородно и по фронту, и по глубине, потому возможны области (периферия факела - оболочка 1), где расстояния между каплями больше критического, и области, где они существенно меньше (устье и ядро факела 2) [26]. С учетом зонной модели топливного факела [26; 27] структуру нестационарного топливного факела, впрыскиваемого в МВС цилиндра газодизеля можно рассматривать следующим образом.

При вылете из сопла форсунки элементарного объема струи жидкого топлива:

$$dV_T = \frac{\pi \cdot d_c^2}{4} \cdot d_x,$$

где d_c - диаметр сопла, под действием внутренних напряжений она расщепляется на мельчайшие капли. Эти капли выстраиваются друг за другом и перемещаются с приданной им при выстреливании скоростью по трассам, прокладываемым передними частицами. При этом расстояние, на котором движутся первоначально частицы друг от друга, не превышает d_x [26]. Распространяющаяся струя топлива состоит условно из двух областей: фронтальной зоны 3 факела (фронт) и ядра 2 факела. Кинетическая энергия первых жидких частиц расходуется на преодоление сопротивления среды, что проявляется в увеличении объема прилегающих к каплям участков МВС и торможении самих частиц. При этом прилегающий слой МВС 7 может приобретать скорость частиц, а за счет вязкости увлекаются и прилегающие слои МВС.

Следующие частицы жидкого топлива, сразу после образования, приставляются за впереди движущимися, поскольку за ними будет меньшее сопротивление - МВС приходит в движение. И хотя вторые частицы еще будут терять скорость, но уже не так быстро, как первые, и поэтому будут догонять передние. Потерянная кинетическая энергия этих частиц проявится как дополнительное ускорение прилегающих слоев МВС. Через какое-то количество времени скорость МВС на трассах приблизится к скорости жидких частиц и торможения частиц не будет. Эти частицы будут двигаться до фронтальной (фронтальной) зоны факела, где встречаются с невозмущенной МВС. Постепенно вся МВС в топливном факеле придет в движение с определенными микро и макропрофилями скоростей. При этом будет сформирован массовый поток МВС, следующий за фронтальной зоной факела. При этом скорость фронта факела отождествляется со скоростью движения передней границы факела.

В ядре факела капли топлива, двигаясь по следам предыдущих, не испытывают сопротивления среды, что позволяет сохранить им скорость движения. Интенсивного теплообмена и испарения топлива в этот момент не происходит, но даже при недостатке МВС (окислителя), очевидно, имеет место диффузия метана на поверхности отдельных капель жидкого топлива.

Во фронтальной зоне факела начинается активное взаимодействие капель жидкого топлива с МВС, включающее как силовое воздействие, выражающееся в торможении капель топлива, так и тепловое взаимодействие, приводящее к увеличению температуры капель. Это достигается или вследствие полного испарения головной частицы или столкновения последующих частиц с головной. При этом обязательным условием является изменение режима движения частиц - они влетают с огромной скоростью в невозмущенную МВС, имеющую начальную температуру, что приводит к интенсивному теплообмену, молекулярной диффузии метана на поверхности частицы и торможению частиц.

На основании имеющихся данных [16] можно утверждать, что в тех слоях факела, где плотность орошения велика, скорости спутного потока метаногазозной среды ближе к $W_{\text{всп}}$. Другими словами скорость МВС W_T близка к скорости капель W_K и взаимное их скольжение незначительно: $\frac{W_K}{W_T} \rightarrow 0$. Там, где плотность орошения мала, скорость спутного потока МВС меньше, поскольку увлекаются большие относительные массы такой среды. Это также сказывается на скорости жидких частиц, поскольку скорости скольжения различны. Отсюда можно сделать вывод [16, 17, 26, 27], что в топливном факеле, а точнее в его ядре с большими значениями орошения скорость скольжения мала и жидкие капли не тормозятся вплоть до фронтальной зоны факела. В то же время, по мере удаления от ядра факела в

радиальном и осевом направлении скорость скольжения увеличивается и частицы жидкого топлива постепенно тормозятся. Одновременно с торможением первые капли жидкого топлива нагреваются поскольку коэффициент теплообмена велик из-за значительных относительных скоростей и малого диаметра капель [17]. В момент достижения каплей температуры начала разгонки топлива - $T_{ни}$ - начинается испарение топлива и процесс диффузии метана на поверхности капли усиливается. Во фронтальной зоне факела происходит сложный процесс взаимодействия МВС и капель жидкого топлива в соответствии с представлениями о капельном теплообмене и взаимной диффузии, но с той особенностью, что скорость скольжения равна $W_{др}$, температура МВС - T_0 , а режим выкипания капли определяется фракционной функцией топлива [26]:

$$i = \frac{T_k - T_{ни}}{T_{ки} - T_{ни}},$$

где: $T_{ни}$ - температура начала испарения топлива;

$T_{ки}$ - температура конца испарения топлива;

T_k - температура жидких частиц.

При этом имеют место следующие особенности процесса парообразования топлива: пары срываются с быстро летящих капель, поэтому их отвод не лимитирует процесса парообразования. Если температура частицы выше $T_{ни}$, то испарение идет в режиме кипения фракции, причем пары топлива активно диффундируют в МВС.

Процесс не зависит от теплопроводности МВС, поскольку каждая головная частица жидкого топлива с огромной скоростью врывается в свежую среду, что обеспечивает постоянный максимальный тепловой напор, равноценный бесконечно большой теплопроводности. В тех слоях МВС, где плотность орошения мала (ближе к периферии факела), достаточна теплоты и для нагрева и для испарения капли. В тех слоях, где плот-

ность орошения значительная (в ядре факела), теплоты для полного испарения капли может не хватить и возможно испарение только легких фракций с отложением в капле тяжелого фракционного остатка.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в ядре факела, где плотность орошения велика и капли не тормозятся, подвод теплоты к каплям незначителен и они прибывают во фронтальную зону непрогретыми. Кроме того, частичное испарение топлива и его смешение с МВС сопровождается локальным понижением температуры. В периферийной части факела, где плотность орошения невелика и имеет место значительное скольжение, частицы топлива в процессе торможения нагреваются и испаряются, поэтому зона смесеобразования паров топлива и МВС здесь растягивается на всю длину факела. Именно на периферии факела существенную роль в эволюции струи играет турбулентное смешение и вовлечение МВС в объем факела. Следовательно, можно предположить, что через некоторый промежуток времени после начала выскипания жидкого топлива в МВС в топливном факеле (см. рис. 1.1) формируются фронтальная зона и внутренняя область (шлейф), имеющие определенные отличия в сутиности физических процессов.

В шлейфе факела частицы топлива выстраиваются по трассам и двигаются без замедления, сопровождаемые потоком МВС при незначительном тепло и массообмене. Во фронтальной зоне факела частицы резко вступают в силовое и тепловое взаимодействие с МВС, поскольку встречаются с ее сопротивлением и, которая находится лишь в стадии ускорения (а затем и встречного движения вследствие охлаждения среды во фронтальной зоне).

В результате капли топлива и сопровождающий их слой МВС начинают тормозиться, увлекая за собой вперед встречаемую МВС, что характеризуется бурным нагревом частиц топлива из-за скачкообразного коэффициента теплообмена и градиента температур. По мере прогресса может

наступить момент, когда тепловой поток ослабнет вследствие уменьшения перепада ($T_0 - T_k$), но тем не менее после достижения температуры начала кипения наступает процесс фракционной разгонки капли и нагрев остатков капель может происходить до T_0 . Причем здесь имеет место ряд особенностей. При вторжении частиц во фронтальную зону резко меняется характер процессов теплообмена между частицами топлива и МВС, причем помимо подвода теплоты от свежей МВС может возникнуть теплообмен при коагуляции частиц и диффузии.

Коагуляция частиц возможна при относительно невысоких температурах МВС, когда нагрев и испарение во фронтальной зоне происходит недостаточно интенсивно и торможение МВС лидирующих частиц позволяет встич их последующим частицам со скоростью ($W_{впр.} - W_{фр.}$): скорость фронтального комплекса при этом повысится скачкообразно, приобретая средневзвешенное значение, а температура при этом понизится, приняв среднее значение смещения. Если средняя температура смещения выше начала разгонки топлива $T_{ин}$, то выпают все легкие фракции с низкой температурой кипения, приближенно с догоняющей частицей. Охлажденный от слияния жидкой комплекс нагревается от свежей МВС, снова затормаживается, в результате чего в него ударяется следующая частица жидкого топлива и цикл повторяется. В процессе неоднократного повторения циклов замедления и ускорения жидких комплексов их средняя скорость (т.е. скорость фронта факела) постепенно падает, а температура (средняя) повышается вследствие непрерывного подвода теплоты от свежей МВС.

Основным уравнением, позволяющим описывать процесс теплообмена со средой, служит классическое уравнение теплообмена МВС и частицы топлива:

$$dQ = \alpha_{гж} (T_0 - T_k) \cdot dF_k,$$

где: Q - количество отапливаемой метановоздушной средой теплоты;

F_k - поверхность частиц топлива (функция d_k);

$\alpha_{гж}$ - коэффициент теплообмена, определяемый в основном

скоростью скольжения между частями жидкого топлива W_k и МВС $W_{г.}$, ($W_k - W_{г.}$) и диаметром частицы d_k .

При коагуляции частиц средняя температура T_k вычисляется как средневзвешенная. Также можно подсчитать и последующие циклы. Динамика торможения частиц (комплексов) описывается уравнением движения единичной капли [26]:

$$\frac{dln\gamma_k}{dt} = 0,75 \frac{\gamma_{г.}}{\gamma_k} \cdot \frac{C_k}{d_k},$$

где: $\gamma_{г.}$ и γ_k - удельные массы МВС и капля жидкого топлива;

C_k - коэффициент сопротивления движению каплей.

Процесс массообмена в частице определяется долей испаренного топлива в зависимости от ее температуры. Такое допущение об объеме испарения частиц возможно, поскольку МВС имеет высокую теплопроводность в момент внедрения в нее быстролетящей капли и с учетом того, что внутри малоразмерной высокоугорбулизированной капли имеется высокая однородность температурного поля при проникновении теплоты внутрь со всех сторон поверхности. Вследствие этого капля кипит не только с поверхности, но и внутри.

Поэтому возможно испарение каплей без коагуляции, когда тепловой поток велик (T_0 высоко) и создаются условия для мгновенного испарения передней капли при торможении в МВС без слияния ее со следующей каплей. В этом случае, скорее всего, возникает тепловой микровзрыв каплей и распад их на большое количество еще более мелких частиц, разлетающихся в разные стороны во фронтальной зоне. И каждая микрочастичка, отлетая с большой скоростью, испаряется быстрее (температуры велики по ус-

ловно) за счет увеличения поверхности раздела фаз, и $\alpha_{гж} \approx \left(\frac{1}{d_k}\right)$. При этом ускорится диффузия паров жидкого топлива и МВС за счет гомогенизации в условиях увеличенной локальной турбулентности. Причем каждая последующая частица жидкого топлива сразу становится лидером, прокладывая трассу и вступает уже сама в силовое и тепловое взаимодействие с МВС. Такие циклы повторяются.

При этом необходимо отметить, что при больших ΔT и $\alpha_{гж}$, когда интенсивное парообразование при кипении жидкости рождает силы, превосходящие поверхностное натяжение и при температурах капли, соответствующей парообразованию 30% фракции, происходит микровзрыв. Причем в процессе парообразования сначала выкипают легкие фракции, а затем тяжелые и каждая фракция выкипает при своей температуре кипения. Поэтому за каплей остается облако паров, расщепленное по элементарному составу и температуре от $T_{нв}$ до T_k . И температурное поле МВС в процессе теплообмена также будет переменным (от T_0 и ниже).

Необходимо также учитывать, что пары топлива диффундируют с определенной скоростью и время диффузии по данным работы [27] одного порядка с временем полувспарения частиц топлива размером 10...20 мкм. Очевидно, налицо будет изменение суммарного коэффициента диффузии смеси и ее температуропроводности, значения которой обычно близки к значению коэффициента диффузии. Известно, что коэффициенты диффузии газа обратно пропорциональны молекулярной массе. Для смеси, где присутствуют пары топлива, метан и воздух, в связи с тем, что молекулярная масса метана $\mu_{CH_4} < \mu_n$ суммарные коэффициенты диффузии и температуропроводности будут сильно изменяться с концентрацией горючего, что в последующем не может не сказаться на лимитировании скорости распространения пламени по МВС.

1.2. Феноменология воспламенения метановоздушной среды в цилиндре газодвигателя

Процессы, предшествующие воспламенению в дизелях, равно как и в газодвигателях, трудно четко разделить на химические и физические, поскольку они тесно взаимосвязаны. У дизеля масса паров топлива, на ранних стадиях выпрыскивания, в которых происходит химическая реакция, слишком мала, чтобы вызвать различимое горение и ранние стадии процессов перед воспламенением рассматривают как преимущественно физические процессы, приводящие к образованию горючей смеси. Более поздние стадии считаются преимущественно химическими преобразованиями, которые и ведут к воспламенению.

На основании работ Семенова Н.Н. и его школы [31...35], предложенного идею о цепном механизме окислительных реакций, Соколик А.А. разработал схемы одно и многостадийного воспламенения углеводородных топлив в дизелях, дополнив их тепловым (по Арренуусу) механизмом [36]. Им выделены несколько основных стадий процесса. Сначала, при сравнительно низкой температуре, идут цепные реакции с накоплением перекисей до концентрации, при которой наступает их спонтанный распад с выходом альдегидов и некоторого количества оксида углерода (II). При этом распаде по всему объему заряда происходит холодное пламя. Давление в камере сгорания увеличивается незначительно, температура повышается на 100К, топливо отдает 5...10% располагаемой теплоты. Свечение обуславливается хемиллюминесценцией (в основном химически возбужденных молекул формальдегида). За холодным возникает голубое пламя, которое по своей природе сходно с холодным, но отличается большим (до 40 %) выделением теплоты. При этом количество продуктов неполного горения и активных частиц возрастает. Наконец, топливовоздушная смесь разогревается настолько, а концентрация активных центров становится такой, что создаются условия для появления и распространения турбулентного горения.

чего пламени, при котором процесс окисления заканчивается и выделяется основная доля располагаемой теплоты. И хотя эта теория достаточно стройная, в ней строгая последовательность холодного, голубого и горячего пламени в определенной степени - условность.

В реальном дизеле можно также предположить, что отдельные комплексы реакций различных углеводородов и других соединений могут идти одновременно, начинаться - в разное время* в зависимости от их природы и локальных температур (с учетом Махе-эффекта, обуславливающего неравномерность температурного поля), а также концентраций. Это особенно становится существенным, если принимать во внимание тот факт, что в газодизеле происходит воспламенение энергоносителей, принципиально отличающихся друг от друга по физико-химическим показателям. Это и их составные: метан - газ, а дизельное топливо - жидкость. Это и показатели, влияющие на формирование струи, распад, испарение капель, перемешивание паров топлива, метана и воздуха (теплота испарения, коэффициенты диффузии метана и паров топлива в воздухе и др.). Это и химический состав метана и жидкого углеводородного топлива и их склонность к химическим преобразованиям с образованием активных радикалов и промежуточных продуктов. Это и другие моменты, которых не может быть при воспламенении в обычном дизеле. Например, возможность диффузии метана и углеводородного жидкого топлива на поверхности капли и последствия этого, приводящие к воздействию на воспламенение МВС. Вполне естественно предположить, что такие капли топлива быстрее подвергаются испарению, микровзрыву или другим процессам, происходящим в топливном факеле. После прохода фронтальной зоны метано-паровоздушной заряд в факеле будет иметь очень различные концентрации и состав смеси, температуру на различных локальных участках, что вызовет диффузионные потоки молекул метана, топлива и кислорода, зачастую встречные и турбулизированные, способные подсаживать в факел

новые потоки МВС, но, в конечном итоге, постепенное выравнивающие концентрации и температуры в больших локальных объемах. Поэтому более богатые и холодные зоны прогреваются и обедняются, а бедные и горячие слои обогащаются и охлаждаются.

В метано-топливно-воздушных парах сразу после прохода фронтальной зоны начинаются цепные процессы окисления в условиях высоких температур, причем поскольку топлива (метана) в газообразном состоянии и в цилиндре и в факеле находится больше, а кинетические процессы окисления развиваются только в газовой фазе, можно предположить, что они будут протекать значительно более интенсивно и, что более важно, в большем количестве локальных очагов. Поскольку процесс окисления углеводородов представляет сложную многоступенчатую цепную реакцию, в которую постепенно вовлекаются молекулы кислорода, а МВС сама по себе гомогенна и она, в условиях высоких температур и давлений, может подвергаться низкотемпературному окислению еще до начала окисления жидких частиц ДТ, возможно предположение, что процесс воспламенения будет зарождаться там, где количество продуктов окисления метана достаточно для ускорения окисления жидких частиц, конечно при условии, что смесь здесь богата. При отсутствии продуктов окисления метана в таком локальном участке процесс начнется, но, естественно, немного позднее.

В метано-паровоздушном расслоенном заряде диффузионный поток ускоряет кинетический процесс за счет переноса промежуточных продуктов окисления из одного слоя в другие, ускоряя таким образом последующие акты окисления, охватывая и те локальные участки, где из-за недостаточного количества продуктов разложения метана процесс окисления жидких частиц задерживается. Налицо имеется процесс окисления МВС с квазиобъемным характером с различной по концентрации глубиной превращений. К моменту воспламенения большая часть МВС должна быть насыщена активными и промежуточными продуктами окисления, представ-

асть собой крайне неустойчивую кинетическую систему, готовую в любое мгновение при любом микроимпульсе к воспламенению и быстрейшему завершению реакции окисления.

На феноменологии влияния МВС на воспламенение в цилиндре газодизеля следует остановиться подробнее. Дело в том, что без впрыскивания ДТ в цилиндр газодизеля низкооктановая МВС воспламениться не может, поскольку метан, имеющий компактную молекулу, требует для своего разрушения большую энергию активации. Но эта МВС, подаваемая через газозоодушный смеситель-дозатор во впускной трубопровод газодизеля крайне гомогенна, движется по нему как одно целое, поскольку плотность воздуха и метана одного порядка и каждая молекула метана может быть окружена как минимум стехиометрическим количеством молекул окислителя, что и обеспечивается нахождением обоих в газовой фазе. Такая гомогенная смесь к моменту впрыскивания топлива и, особенно, в момент впрыскивания топлива, претерпевает сложные физико-химические преобразования. Сюда относятся: подогрев заряда во впускном трубопроводе, что может привести к увеличению скорости элементарных актов цепи воспламенения ДТ за счет температурного ускорения хода реакций; перемешивание МВС с остаточными газами от предыдущего цикла, что приводит к увеличению скорости течения элементарных актов за счет введения в заряд активных частиц, не вступивших в окислительные реакции, протекавшие непосредственно в цилиндре, увеличение влияния повышающихся давлений и температур в цилиндре при перемещении поршня и, что особенно важно, низкотемпературное окисление метана в присутствии достаточного количества окислителя. В результате низкотемпературного окисления метана образуются монорадикалы CH_3 и HO_2 , а также радикалы

OH и HCO и химически неустойчивые продукты H_2CO (формальдегид) и H_2O_2 (перекись водорода). Такая МВС с исходными и промежуточными продуктами взаимодействия компонентов в элементарных актах может

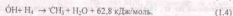
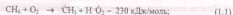
служить промотором воспламенения ДТ при его впрыскивании в цилиндр газодизеля в качестве западного топлива.

То есть начальными, промежуточными и конечными продуктами окисления метана промотируют предпламенные реакции ДТ, вызывая его воспламенение. В этом случае оно возможно и при локальных концентрациях ниже предельных по α . Иными словами метан обеспечивает воспламенение ДТ.

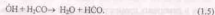
Реальный процесс воспламенения сводится к предпламенному цепному реагированию топлива и окислителя, происходящему по общей схеме, но начинающемуся в локальных объемах в разное время с взаимодействием между собой в процессе турбулентной диффузии одинаковых исходных и различных промежуточных продуктов реакции. В цилиндре газодизеля происходит интенсификация горения низкооктанового метана за счет промотирования последним воспламенения и ускорения распространения пламени по цилиндру. Рабочий процесс будет иметь особенности, заключающиеся в наличии нескольких мощных источников воспламенения, располагающихся в тех точках заряда, где созданы условия для самовоспламенения по показателям физико-химической, концентрационной и тепловой готовности этого локального объема. Эти источники воспламенения начинают действовать на МВС не одновременно, а в разное время в зависимости от готовности. Это дает возможность сформировать пламя без ограничений для крупномасштабного механизма сгорания из-за развитости поверхности горения, т.е. размеры формируемого пламени велики.

Если остановиться на цепях химических превращений, происходящих с топливом в цилиндре газодизеля, то очевидно в случае низкотемпературного окисления метана без искусственного инициирования, зарождение свободных радикалов из исходных веществ может происходить по

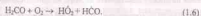
следующему слаборазветвленному механизму, предложенному Семеновым Н.Н. и его сотрудниками [31...33]:



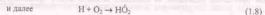
На первой стадии (1.1) соударяются две активированные молекулы метана и кислорода, в результате чего образуются два монорадикала (CH_3 и $\text{H}\dot{\text{O}}_2$). На следующей стадии (1.3) образуется гидроксильный радикал $\dot{\text{O}}\text{H}$, который реагирует с метаном (1.4) и может реагировать с формальдегидом по уравнению:



Причем константа скорости этой реакции много меньше константы скорости реакции между $\dot{\text{O}}\text{H}$ и CH_4 . Образующийся по реакции (1.4) радикал CH_3 вероятнее вступит в реакцию присоединения (1.2), имеющую энергию активации 8...12 кДж/моль, чем в реакцию замещения с метаном или формальдегидом. Радикал $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{O}}$ неустойчив и распадется мономолекулярно по реакции (1.3) быстрее, чем вступит в реакцию замещения с метаном и формальдегидом. Наиболее вероятным актом, вызывающим разветвление, будет реакция:



Эта реакция имеет энергию активации около 8 кДж/моль. По мере накопления в системе формальдегида радикалы зарождаются преимущественно по реакции (1.6). И только в этой реакции воспроизводятся две активные частицы. Наиболее вероятно, что образующийся в результате этого процесса радикал HCO распадается на атом H и CO по уравнению:



Суммарной реакцией будет:



Возникший радикал $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ может вступить в реакцию замещения с метаном и формальдегидом:



При этом образуется соответствующий радикал и перекись водорода, наличие которой установлено экспериментально Семеновым Н.Н. Обрыв цепи обусловлен гетерогенной рекомбинацией на стенке радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$:



Приведенный выше механизм относится к начальной стадии воспламенения метана. Здесь активной частью является формальдегид. Окончательное окисление до CO_2 и H_2O осуществляется на следующей стадии.

По описанному механизму можно, используя метод квазистационарных концентраций, получить для сравнительно низких температур (400...500°C) следующую кинетическую зависимость [46...50]:

$$\left(-\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} \right)_{\text{max}} = k C_{\text{CH}_4}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

где: k - константа, включающая k_0 - константу скорости, экспоненту с соответствующим показателем степени и стерический фактор; C_{CH_4} , C_{O_2} - концентрация активных центров. В низкотемпературной области результаты экспериментов удовлетворительно характеризуются этим соотношением [46].

1.3. Феноменология горения дизельного топлива, впрыснутого в МВС цилиндра газодизеля

Горение МВС и ДТ, впрыскиваемого в цилиндр газодизеля, после воспламенения будет происходить как процесс нестационарного турбу-

лентного горения, характеризуемый неуклонным ростом зоны горения, протекающей по крупномасштабному механизму ускорения пламени с количественным ростом ширины зоны пламени, что приводит к качественному изменению процесса. На эти закономерности накладываются условия формирования очага пламени, вследствие особенности предпламенных процессов, происходящих в низкотемпературной зоне пламени, низкотемпературного окисления МВС, протекающего по цепному механизму с образованием радикалов и энергетически насыщенных частиц с последующей их диффузией, физико-химических особенностей метана, как основной части МВС и его промотирующего действия на углеводородное топливо, которые не позволяют лимитировать в процессе ускорения крупные масштабы турбулентности [14, 15, 31, 34, 36, 42, 51...76].

Важнейшим показателем горения является нормальная скорость горения – $u_{н}$, которая зависит от концентрации окислителя в смеси, давления, температуры и, что особенно важно при рассмотрении вопросов горения в газодизеле, от наличия С-Н связи в молекуле исходного топлива и энергии активации горения метана. Для метана максимальная скорость распространения пламени в воздухе при атмосферных условиях [60]: $u_{н} = 33,8$ см/с, при содержании топлива в смеси 9,96 %. Влияние на $u_{н}$ давления и температуры при горении CH_4 очень сложное, причем последняя влияет более значительно. Так, по данным Хигрина Л.И. [77] для МВС максимальное значение $u_{н}$ изменяется в 9,3 раза при возрастании температуры на 660К.

Энергия активации горения метана является макрокинетическим параметром фронта пламени. На основании зависимости $u_{н}$ от давления Соколик А.А. [36] приводит результаты определения эффективного порядка реакции в зоне горения метаногазодушной смеси: $1 < n < 2$. Авторы [60], приводят найденные значения $E_{эф}$ – эффективной энергии активации ре-

акции горения метана: по изменению U_0 с T_0 в интервале температур 293...953°С - $E_{эф} = 144,1$ кДж/моль; по изменению скорости реакции в пламени в интервале температур 1673...1973°С - $E_{эф} = 51,5$ кДж/моль; по изменению скорости реакции в пламени в интервале температур 1973...2273°С - $E_{эф} = 90,1$ кДж/моль.

Приведенные данные свидетельствуют, что распространение фронта пламени метана по МВС требует больших энергетических затрат. Вместе с тем Ксандупуло Г.И. в своей работе [78] указывает, что на величину $E_{эф}$ сильное влияние оказывает наличие примесей в ингибированных и неингибированных пламенах, которые могут при определенных условиях обеспечивать распространение фронта пламени и при меньших значениях $E_{эф}$ с учетом возможного промотирования горения. Для распространения пламени в газодизеле характерны критические явления, когда в локальных объемах в определенных случаях незначительные изменения давления, температуры или концентрации способны резко изменить скорость протекания процесса. Это соответствует теории пределов распространения пламени Зельдовича Я.Б. [76], исходя из зависимости температуры фронта от скорости его распространения при учете тепловых потерь и арениусовской зависимости скорости распространения фронта от температуры горения. От концентрации топлива в смеси и его теплотворности зависит верхний C_1 и нижний C_2 концентрационные пределы распространения пламени в газодизеле. Метан является более легким, чем воздух и кривые его сгорания (скорость пламени от концентрации метана) в МВС целиком лежат в тепловой области [14]. Составы смеси, характеризующие верхний концентрационный, стехиометрический и нижний концентрационный пределы распространения пламени в МВС существенно отличаются друг от друга. Для метана стехиометрический концентрационный предел распространения пламени в МВС $C_{стех} = 9,5$ % (об.), $C_1 = 5,0$ % (об.), $C_2 = 15,0$ % (об.). При этом необходимо учитывать тот факт, что влияние увеличения давления на

верхний концентрационный предел распространения пламени метана особое. Если при нормальных условиях для МВС стехиометрического состава $C_s = 5,0\%$ (об.), а $C_a = 15,0\%$ (об.), то при повышении давления до 40 МПа C_s возрастает до 46 % [60]. Существенно влияет на концентрационные пределы распространения пламени метана в метаноокислородной смеси наличие кислорода. Так, при нормальных условиях $C_s = 5,1\%$ (об.), а $C_a = 61\%$ (об.). Концентрационные пределы распространения пламени в сложных горючих смесях C_s зависят от концентрации C_i компонентов и рассчитываются по правому Ле-Шателье:

$$C_n = \frac{100}{\sum_i (C_i C_{ni})}$$

Необходимой предпосылкой протекания процесса горения МВС в цилиндре газодизеля является, помимо необходимого уровня энергии активации, возможность соударения реагирующих молекул. Это условие выполнимо лишь в случае хорошего перемешивания метана, углеводородного топлива и воздуха, т.е. образования гомогенной смеси. В цилиндре газодизеля в объеме топливного факела будет иметь место турбулентный газовый поток, в котором наблюдается турбулентная или молекулярная диффузия. Однако и при турбулентной диффузии, приводящей к перемешиванию конечных объемов газа, процесс полного, т.е. молекулярного перемешивания заканчивается только за счет молекулярной диффузии. При молекулярной диффузии смешение газов определяется скоростью движения молекул и длиной их свободного пробега и оценивается коэффициентом молекулярной диффузии, который с увеличением температуры возрастает [51...56]. Для метана коэффициент молекулярной диффузии при 0°C и атмосферном давлении составляет $0,196 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{сек}$ [51]. Турбулентная диффузия, имеющая место в цилиндре газодизеля, выражается в переносе молекул газа в другую среду за счет турбулентных пульсаций, вследствие чего процесс пере-

мешивания существенно интенсифицируется. В турбулентном потоке мгновенные значения локальных скоростей непрерывно меняются. Это равнозначно тому, что на усредненную скорость поступательного движения топливного факела накладываются направленные в разные стороны пульсационные скорости [57...60]. Здесь определяющей величиной будет средняя квадратическая величина пульсационной скорости и средняя длина пути смешения, который проходит элементарный объем газа по отношению к остальному газу, прежде чем он потеряет свою, отличную, скорость и очертание.

Интенсивность турбулентной диффузии неизмеримо выше, чем молекулярной, поскольку масштаб турбулентности в десятки тысяч раз больше длины пробега молекулы. Как отмечалось, и при турбулентной диффузии, завершающим процессом является молекулярная диффузия, поскольку перемещение элементарных объемов не может обеспечить равномерное смешение на молекулярном уровне. Однако непосредственный контакт газов в незначительных малых объемах приводит к огромному росту градиентов концентраций, вследствие чего заключительный процесс молекулярной диффузии протекает чрезвычайно быстро.

С учетом феноменологии смешения в топливном факеле, впрямкиваемом в МВС цилиндра газодизеля и изложенную в разделе 1.1 и работах [1...5, 7...30, 60...116] метанооплаивоздушный заряд, образующийся после прохода фронта факела, с учетом вовлечения в движение струй МВС из окружающего пространства, молекулярной и турбулентной диффузией как в топливном факеле, так и в окружающем пространстве в осевом и радиальном направлениях с учетом закручивающегося потока, можно, принимая во внимание, что концентрационная неоднородность также будет иметь место, выделить ряд зон, где условия для горения МВС и ДТ будут существенно отличаться. Границы этих характерных зон носят

условный характер и при турбулентном движении можно говорить лишь об устойчивости средних по времени границ, мгновенные же значения скоростей и концентраций непрерывно меняются.

Зона 4 (рис. 1.2) представляет собой зону преимущественно гомогенной МВС с избытком окислителя. Концентрация паров углеводородного топлива и МВС между зонами 1 и 5 распределена неравномерно, а локальные отношения α (топливо/воздух) могут меняться от 0 до бесконечности. В зонах 4, 3 и 2 в локальных участках возможно содержание МВС и более верхнего концентрационного предела воспламенения и содержание МВС менее нижнего предела воспламенения. И все-таки в зоне 4 находится большее количество таких локальных объемов, где присутствует избыток окислителя.

Зона 3 характеризуется большим количеством локальных объемов, где испытывается недостаток окислителя и где в большей степени присутствуют продукты испарения жидкого углеводородного топлива и где процесс быстрого молекулярного перемешивания в ходе турбулентной диффузии осуществился раньше.

Зона 2 (оболочка факела) представляет собой зону с недостатком окислителя в целом по зоне и большим количеством локальных объемов, где в метанотопливовоздушной среде находится достаточное количество преобразованного и подготовленного к сгоранию вследствие испарения, коагуляции и теплового взрыва жидкого углеводородного топлива, подвергнутого кроме всего воздействию турбулентной и молекулярной диффузии. Количество этих продуктов в зоне 2 больше, чем содержание метана, хотя локальные их соотношения могут меняться в широких пределах.

Зона 1 (ядро факела) характеризуется недостатком окислителя в целом по зоне и самым большим количеством локальных объемов, содержащих подготовленное к сгоранию углеводородное топливо в его смеси с метаном, но количество этого топлива, даже в локальных участках, превосходит количество метана.

Зона 5 отличается слишком бедной смесью, даже для поддержания горения МВС без углеводородного топлива и условно названа зоной догорания обедненной МВС (срыва бедного пламени). Размер зоны зависит от многих факторов, но в первую очередь от режимных.

С учетом феноменологии воспламенения МВС в цилиндре газодизеля изложенной в разделе 1.2 и с учетом исследований, проведенных в РФ и за рубежом [66...116] феноменологию горения ДТ и МВС в цилиндре газодизеля можно представить следующим образом. Процесс воспламенения МВС в цилиндре газодизеля будет зарождаться в локальных объемах, где количество продуктов окисления метана (низкотемпературного) достаточно для ускорения окисления жидких частиц углеводородного топлива при условии, что смесь богата.

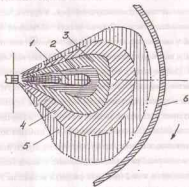


Рис. 1.2. Феноменология горения ДТ, впрыкнутого в МВС цилиндра газодизеля: 1 — зона горения ядра факела; 2 — зона горения оболочки факела; 3 — зона воспламенения и горения МВС; 4 — зона горения МВС с избытком окислителя; 5 — зона догорания обедненной МВС (срыва бедного пламени); 6 — стенка цилиндра

Исследования показали, что при горении смеси метана с воздухом химические реакции и тепловыделение в этом пламени начинаются при температурах, мало отличающихся от исходных, что позволяет делать выводы о существовании и роли низкотемпературной зоны пламени [60, 79]. То есть имеется достаточная вероятность того, что диффузия радикалов и энергетически насыщенных частиц в низкотемпературную зону с горючей смесью приводит, наряду с гибелью этих частиц к актам их воспроизводства и даже к актам разветвления. Следовательно, еще раз подтверждается необходимость учитывать превращения топливных смесей при температурах меньших, чем температура пламени [79]. В метанопаровоздушном расщепленном топливном заряде турбулентный диффузионный поток ускоряет кинетические процессы переноса промежуточных продуктов низкотемпературного окисления метана и их активные центры инициируют процессы воспламенения метанотопливовоздушной среды в других, менее подготовленных, локальных объемах. С точки зрения соблюдения определенных условий и наложенных ограничений по подготовленности к воспламенению МВС и наличию окислителя этим требованиям наиболее соответствует зона 3. Именно здесь к моменту самовоспламенения находится большое количество локальных объемов МВС, в которой присутствуют активные частицы и промежуточные продукты (химически неустойчивые) низкотемпературного разложения метана, в том числе монорадикалы CH_3 и HO_2 , радикалы OH и HCO , формальдегид H_2CO и перекись водорода H_2O_2 . В этих же локальных объемах присутствуют и продукты испарения углеводородного топлива. Причем таких локальных объемов больше на участках, примыкающих к зоне 2 (оболочке факела) и меньше на участках, примыкающих к зоне 4. То есть в зоне 3 находится достаточно много локальных объемов с крайне неустойчивой кинетической системой, готовой в любое мгновение, при любом микроимпульсе к самовоспламенению. Это и происходит при повышении давления и температуры в цилиндре. Как только воспламенение МВС началось, всеобщие независимые сильно

турбулизированные фронты пламени начинают распространяться от локальных источников воспламенения и воспламеняют МВС вокруг них. Такую модель горения называют микрообъемной. Малые турбулентные объемы, какие имеют место в цилиндре газодизеля, позволяют обеспечивать быстрый процесс молекулярного перемешивания исходной смеси с продуктами сгорания. В тех объемах, где после смешения температура превышает температуру самовоспламенения и которые с точки зрения химии процесса наиболее подготовлены к этому, смесь будет воспламеняться и сгорать по законам объемной реакции значительно быстрее. Образующиеся продукты реакции вновь смешиваются с исходной смесью, и таким образом происходит распространение пламени [59]. Такие микрообъемы распределены неравномерно по всей зоне турбулентного горения, не позволяют сформироваться мелкомасштабным фронтам, и будут способствовать развитию фронта пламени и формированию турбулентного факела с крупномасштабным ускорением из-за развитости поверхности горения. Это ускоряет горение МВС и расширяет пределы горючести, хотя для метана и характерна большая ширина зоны пламени, что должно приводить к развитию, в первую очередь, мелкомасштабного ускорения [14, 15]. После воспламенения в зоне 3 пламя распространяется к ядру факела 1 через зону 2 (оболочку факела). В этой зоне имеется достаточное количество локальных объемов с продуктами преобразованного углеводородного (жидкого) топлива, перемешанного с МВС. Возможно, наличие достаточно крупных капель топлива, которые нагреваются излучением от установившегося пламени и испаряются с еще большей скоростью. Повышение температуры также увеличивает диффузию паров из-за возрастания коэффициента молекулярной диффузии. Эти капли могут испаряться полностью и сгорать в пределах богатой смеси. Горение такой смеси в большей мере будет зависеть от турбулизации и развитости поверхности фронта пламени, чем от параметров этих капель.

Горение в зоне 1 (ядро факела) также характеризуется недостатком окислителя, но в большей мере, чем в зоне 2. Горение здесь в основном зависит от локального состава смеси, что в сильной мере обусловлено взаимодействием газодинамических факторов. Именно в ядре факела могут образовываться крупные капли, из-за относительно малого перепада давлений в конце впрыскивания. Дальноволжность струя в конце впрыскивания также резко падает. В шейфе 4 (см. рис. 1.1) факела, расположенного ближе к устью 5 крупные капли топлива не могут попасть в зону с достаточным количеством кислорода. При этом необходимо учитывать, что температура в зоне горения уже достаточно высока и теплопередача к этим каплям очень большая, причем увеличивается доля нагрева излучением. Поэтому скорость испарения капель также высока, они подвергаются термическому разложению, а образовавшиеся частицы углерода сами горят, повышая температуру пламени и делая его светящимся. После воспламенения в зоне 3 (см. рис. 1.2) пламя будет также охватывать зону 4, где преимущественно находится гомогенная МВС с избытком окислителя в целом по зоне, но различными локальными соотношениями топлива/окислителя. В этой зоне процесс горения будет определяться с учетом диффузионного горения МВС при турбулентном режиме, что также характеризуется отсутствием четкого деления на зоны продуктов сгорания, смеси воздуха с продуктами сгорания и смеси газов с продуктами сгорания. Эти зоны сливаются с зоной продуктов сгорания и во всем объеме происходит горение отдельных микрообъемов. При этом в части зоны 4, приближенной к зоне 3, предполагаются участки интенсивного горения МВС, в части зоны 4, прилегающей к зоне 3, горение из-за увеличивающейся бедности смеси ухудшится и по мере охвата зоны 5 горение прекращается. По структуре турбулентное диффузионное пламя напоминает микрообъемную модель турбулентного горения.

Для зоны 5 в связи с большой разбавленностью смеси скорость пламени для различных локальных объемов различна и самое незначительное изменение состава смеси из-за температуры и давления, турбулентности движения заряда или других факторов приводит к резкому изменению нормальной скорости пламени и срыву бедного пламени. Зона 5 практически очень мало поддерживает горение, а размер зоны во многом зависит от факторов, влияющих на изменение состава смеси. В связи с тем, что феноменология горения ДТ впрыснутого в МВС цилиндра газодизеля предусматривает горение больших объемов МВС на номинальных режимах работы газодизеля и у реального дизеля это приводит к увеличению скорости нарастания давления газов в цилиндре и "жесткости" работы газодизеля, необходимо подробнее остановиться на механизме горения метана при повышенных температурах ($T > 900\text{K}$).

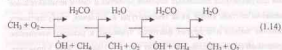
Лавров Н.В. предложил механизм горения метана при повышенных температурах, в котором процесс химического взаимодействия с кислородом рассматривается в сочетании с отдельными стадиями термического разложения метана [43, 53]. Формальдегид рассматривается как промежуточное соединение метана с кислородом. Горение метана состоит из трех стадий: неполное сгорание метана до формальдегида; разложение формальдегида; догорание окиси углерода и водорода. На первой стадии происходит образование формальдегида при неполном сгорании метана по суммарной реакции [43]:



через следующие промежуточные реакции:



Сгорание метана на первой стадии определяется протеканием следующей цепной реакции:



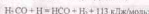
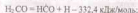
При более высоких температурах инициирование процесса горения осуществляется метиленовым радикалом CH_2 :



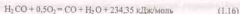
На второй стадии происходит разложение формальдегида. Суммарная реакция термического разложения:



протекает через следующие промежуточные реакции:



Суммарная реакция разложения формальдегида в присутствии кислорода:



протекает также через ряд промежуточных реакций, которые изложены в работах Лаарова Н.В.

Реакции в метаноокислородном пламени рассмотрены также в ряде работ, в том числе в работах Фристрона и Вестенберга [88], которые считают, что в пламени протекает ряд процессов: реакции с участием метана; образование H_2O , CO и промежуточных продуктов; горение оксида углерода; цепные разветвленные процессы и рекомбинация радикалов.

Для описания кинетики высокотемпературного окисления метана всеобщее признание получила механизм, представляющий эту реакцию, как

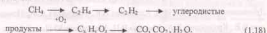
цепную с вырожденным разветвлением [89]. Основная цепь состоит в последовательном отрыве атомов водорода от молекулы метана по схеме



с последующим окислением до CO_2 и H_2O . Разветвление осуществляется через образование атомов H , O и радикала OH .

При выборе конкретной схемы окисления CH_4 необходимо учитывать условия протекания реакций. Разные исследователи по-своему составляют рабочие схемы окисления метана. Например, в работе [90] составлена схема из 56 реакций, однако опущены реакции термического разложения метана и формальдегида и реакция образования более тяжелых углеводородов. Однако совершенно очевидно, что при высокотемпературном окислении метана в среде с недостатком окислителя и, особенно, для исследования процессов образования сажи в цилиндре газодизеля эти стадии необходимо включать. Несколько другой механизм горения метана в воздушной среде предложен в работе [91]. На основе предварительных оценок в расчетах использовались только те процессы, которые вносят в реакцию горения существенный вклад. В механизме фигурируют 18 частиц (O_2 , H_2 , OH , H , O , HO_2 , H_2O , H_2O_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 , H_2CO , HCO , CO , CO_2 , N_2 , NO , N), участвующих в 70 реакциях. В некоторых работах [43] предполагается, что процесс горения метана зависит в свою очередь от закономерностей горения углерода, при которых возникает комплекс углерода с кислородом, который для процесса горения метана можно с некоторым приближением условно изобразить аналогично комплексам углерода твердого топлива.

С учетом изложенного выше, при рассмотрении феноменологии горения МВС в цилиндре газодизеля для характерных зон 3, 4, 5 зонной феноменологической модели возможно предположить следующую схему горения метана



Здесь в процессе горения возникают комплексы углерода, водорода и кислорода C_nH_mO и комплексы углерода и кислорода C_nO_m . При разрушении этих комплексов образуются CO , CO_2 и H_2O .

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ, ХИМИЗМ И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ

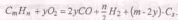
2.1. Общие воззрения на процесс сажеобразования в цилиндре газодизеля

Несмотря на достаточное количество исследований в области образования сажи, проведенных до настоящего времени, имеется недостаточно информации о механизме этого процесса, регулирования его скорости, причем во многих случаях эта информация носит полумифический характер, что ограничивает возможность ее применения вне систем, где были проведены эти исследования.

В исследованиях отечественных ученых, посвященных вопросам образования сажи в углеводородных пламенах и выполненных в последние десятилетия с использованием чувствительных методов диагностики, открыто немало новых подходов к механизму образования сажи в газофазных углеводородных пламенах, что позволяет получить хотя бы качественную картину. К таким исследованиям можно отнести работы Теснера П.А., Блода А.Г., Молчановской М.Л., Щелюкова А.И. [117...130], Страдомского М.В., Васильева Е.П., Максимова Е.А., Малерова В.С., Таран Э.Н. [131...154], Гордеев Б.Ф., Шмоткова Л.А., Веселова С.Н., Бахиря Л.П., Жданович О.Б., Кюрье В.Г., Каменщикова В.И., Бакирова Ф.Г., Башарова Н.Х., Головиной Е.С., Дубовицкого А.Я. [155...161], Алемасова В.Е., Дрегалдина А.Ф., Померанцева В.В., Кришанидина В.А., Михеева В.П., Медникова Ю.П.

Образование сажи в цилиндре дизеля посвящены работы Дыченко Н.Х., Батурина С.А., Ложкина В.Н., Звонова В.А., Фурсы В.В., Петриченко Р.М., Синицына В.А., Курочкина В.А., Лоскутова А.С., Махарова В.В. [162...175], Варшавского И.Л., Мачульского Ф.Ф., Гуреева А.А., Махова В.З., Разлейцева Н.Ф., Кратко А.П., Вихерта М.М. [176...180], Гладышева А.В., Вагнера В.А., Магнеского Д.Д., Смайлиса В.И., Н.А.Баранова В.И., Крутого В.И. [181...194], а также целого ряда зарубежных исследователей [195...205].

Экспериментальные данные, полученные для различных систем горения и целого ряда различных видов топлива указывают на то, что химическая кинетика является преобладающим скоростным процессом, регулирующим выделение сажи из системы. Обнаружено, что даже в хорошо перемешанных системах происходит выделение сажи, если соотношение углерода к кислороду в смеси топлива с окислителем превышает 0,5, хотя с термодинамической точки зрения выделение сажи должно начаться при отношении $C/O = 1$ в соответствии с условием $m = 2y \dots$ [202]:



Наличие сажи в продуктах сгорания при $C/O > 0,5$ объясняется тем, что некоторое количество кислорода связывается в относительно устойчивых продуктах сгорания CO_2 и H_2O и не может реагировать с C_2 в масштабе времени систем горения. Поскольку отношение C/O в некоторой области диффузионного пламени всегда будет превышать 0,5, то очевидно, что сажа в этой области будет выделяться всегда. Наличие сажи в конечных продуктах горения будет зависеть от скорости ее разрушения в области пламени с отношением $C/O \leq 0,5$. Механизм, посредством которого сажа может образовываться из парообразной фазы в пламени можно представить следующим образом [42, 202]:

нехлорные углеводороды \longrightarrow термический или окислительный пиролиз \longrightarrow образование зародышей конденсированных систем \longrightarrow рост поверхности \longrightarrow коагуляция \longrightarrow агрегация.

Частицы углерода представляют собой полимерные продукты с небольшим содержанием водорода. Исходя из природы частиц, обязательным условием сложных физико-химических процессов, предшествующих появлению углерода, являются реакции, связанные с удалением водорода и укрупнением углеродного скелета. Причем соотношение между атомами С и Н, структура сажи, термодинамические и теплофизические свойства механизма и химизм образования, размеры сажевых частиц, их количество зависят не только от температуры, но и от вида топлива, его химического состава, наличия окислителя, процессов смешения, временных параметров, промежуточных продуктов разложения.

В общем случае в цилиндре дизеля при образовании углерода должны участвовать [42, 117, 186, 187, 202] диацетилен (C_2H_2), метилацетилен, винилацетилен (C_3H_4), полиацетилены с общей формулой (C_nH_n , C_nH_{2n-2} , $n = 4, \dots, 10$) со следующей структурой связи между атомами $H-C \equiv C-C \equiv C-H$; $H-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-H$ и т.д., атомный водород, ацетиленовые радикалы CH ; C_2 ; C_2H ; C_2H_2 , фенилацетилен, стирол, радикалы и обломки молекул ароматических и ненасыщенных циклических соединений.

При сгорании МВС в цилиндре газодизеля в образовании углерода должны участвовать также углеводородные составляющие пламени метана: ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), этан (C_2H_6), метилацетилен, а также водород. Поскольку этих соединений в пламени мало, то возможно предположить, что они быстро расходятся в реакциях образования зародышей сажевых частиц. Исследования представленные в работах [42, 51, 59] показали, что в пламени метана происходит разложение метана через промежуточные продукты ароматического ряда, которые образуются путем полимеризации свободных радикалов CH_3 , CH_2 , CH , а в работе [56] приводятся данные, что сажевые частицы из пламени метана состоят из полициклических соединений – пирена, бензапирена, антрацена и т.д. Не-

обходимо также учитывать, что дегидрирование метана в пламени происходит по схеме [42]:



частиц, а термический крекинг метана предполагает схему [42]:



Также возможно предположить образование атомов свободного углерода вследствие бимолекулярных химических реакций между радикалами CH_3 , CH_2 и CH .

В работе [118] приводятся данные о том, что в метанокислородном пламени первой ступени образования сажи являлось образование C_2H_2 , а бензол, полициклические ароматические углеводороды и полиацетилены появляются после достижения максимальной концентрации ацетилена. Все это говорит о сложности физико-химических процессов, происходящих при горении МВС в цилиндре газодизеля и приводящих к образованию сажи.

При рассмотрении процесса образования сажи в цилиндре газодизеля необходимо обратить внимание на химический состав топлива, образующего МВС. Именно он определяет во многом структуру, размеры и концентрацию сажи в ОГ газодизеля. Необходимо принять во внимание, что молекулы жидкого углеводородного топлива будут иметь условную формулу ($C_{14}H_{32}$) с соотношением Н/С около 2, а молекула метана CH_4 имеет отношение Н/С – 4. На основе приведенных данных, выполненных разными школами, попытаемся представить структуру сажи, образующейся в цилиндре газодизеля [42, 117, 118, 143, 151, 154, 182, 202].

Сажа не аморфное тело, так как сажевая частица имеет определенную и достаточно совершенную структуру, характеризующуюся взаимной упорядоченностью углеродных слоев из которых состоят первичные сажевые частицы (кристаллиты), но она и не является кристаллическим веществом, поскольку структура не имеет идеального порядка. Сажевая частица пред-

положительно состоит из отдельных пространственно разделенных кристаллитов (зародышей сажи), связанных между собой микрофибриллами. Наиболее вероятный размер микрофибрилл, выходящих из сажевых кристаллитов составляет 1,0 нм. Они состоят в основном из цепочек полициклоидной и кумуленовой структуры. Каждая сажевая частица состоит из большого числа (10^2) кристаллитов и содержит приблизительно 10^5 атомов углерода при условной формуле сажи $C_{18}H$ и отношением Н/С около 0,1, а при условной формуле C_8H_2 или C_8H_4 с отношением Н/С около 0,2...0,3.

В работе [236] приводятся данные о составе сажевых частиц, соответствующих формуле сажи (C_8H_4), а при возросшей температуре - (C_8H_2), и делается вывод о влиянии на состав сажи условий отбора. Размер сажевой частицы в цилиндре газодизеля составляет 10...30 нм. Кристаллит содержит 120...200 атомов углерода, которые объединены в 3...5 пластинок и имеет высоту 1,34...1,59 нм и длину 2,1 нм. Кристаллиты имеют форму близкую к прямоугольной и четкие границы. Пластинка состоит из 44 атомов углерода, расположенных в двух слоях со средним шагом 0,355 нм, чуть больше, чем у графита. Слой представляет собой гексагональную грабцентрическую цепочку. Два близко расположенных кристаллита, связанные с торца третьего, не лежащего на одной прямой, образуют элементарное звено. Связывание длинными микрофибриллами кристаллитов, входящих в состав звеньев приводит к образованию гексагональной сетки, которая характеризуется множеством пустот и разрывов. Гексагоны сильно вытянуты в направлении оси x . Кристаллиты, помимо продольных, соединены и поперечными связями, которые возникают на более поздних стадиях. Сшивка кристаллитов происходит по линии их наибольшей плотности. Кристаллиты группируются в пары, располагаясь примерно на одной прямой, параллельной горизонтали. Наибольшее вероятное расстояние между кристаллитами 2,6 нм, наименьшее - 2 нм.

Таким образом, сажевые частицы являются составными и первичными

частицами являются кристаллиты. Сажевые частицы имеют не один, а несколько центров роста, что отражает коагуляцию частиц на ранней стадии их образования. Связывание кристаллитов продольными и поперечными связями приводит к образованию скелета сферических сажевых частиц и макроструктур. Рост графитовой сетки ограничивается встречей растущих навстречу друг другу кристаллитов. Поэтому средний размер кристаллита определяется соотношением скоростей образования и их прорастания. Образование кристаллитов и их прорастание происходит за счет молекул газовой фазы, однако, точный механизм этих процессов неизвестен. Существование критического расстояния между кристаллитами менее 2,0 нм указывает на то, что между ними действуют кулоновские силы отталкивания. Кристаллиты в пламени заряжены положительно и их заряд составляет 1.2 элементарных заряда. Предположительно кристаллиты образуются на положительных ионах за время, не превышающее среднее время рекомбинации ионов в пламени, т.е. 1 мс. Кристаллиты образуются путем укладки пластинок в направлениях a и c , а также в результате циклизации цепей линейно полимеризованного углерода непосредственно на поверхности растущего кристаллита. При больших значениях времени пребывания сажевые частицы могут агломерироваться, образуя разветвленные или неразветвленные цепи.

В цилиндре газодизеля сажевая частица принимает форму более или менее сферических агрегатов, состоящих из отдельных сферических частиц, что связано, в первую очередь, с быстрым начальным ростом и коагуляцией из-за повышенных температур и давлений, а также скоростей смешивания и, в первую очередь, малого времени пребывания в цилиндре газодизеля (8...16 мс). Данные, приведенные в различных исследованиях, говорят о том, что время образования сажи зависит от температуры. В диапазоне температур 800...1800К время образования не превышает 1 мс, а при взрывах в закрытых сосудах заканчивается менее чем за 10^{-7} с. Для дизелей повышение температуры увеличивает скорость образования зародков

дыщей сажи. При увеличении давления в цилиндре скорость образования зародышей становится чувствительной к структуре топлива [202]. Отношение атомов Н/С в исходном углеводородном топливе является важным параметром в оценке сажеобразования в пламени. Большое значение имеет также структура молекул. Чем больше разветвлены цепи, тем выше способность к образованию сажи. Ненасыщенность углеводородов увеличивает тенденцию к образованию сажи. Способность к сажеобразованию в зависимости от класса соединений определяет первичный процесс превращения более насыщенного водородом соединения в менее насыщенное. К снижению сажеобразования в пламенах приводит уменьшение концентрации атомов водорода. Другими словами, снижение сажеобразования может быть достигнуто реакциями потребляющими водород. Также установлено, что увеличение ароматических соединений увеличивает образование углерода в пламени.

Склонность различных топлив к сажеобразованию, характеризуемая величиной отношения $\frac{a}{h_2}$ (где a – постоянный коэффициент, h_2 – высота некоптящего пламени), представлено на рисунке 2.1 [82].

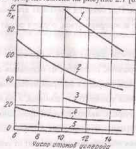


Рис. 2.1. Склонность различных углеводородов к сажеобразованию: 1 – нафталиновый ряд; 2 – бензоновый ряд; 3 – диолефины и дициклические нафтены; 4 – олефины и моноциклические нафтены; 5 – алканы

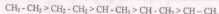
Из кривых, представленных на рис. 2.1 видно, что наиболее склонны к сажеобразованию топлива нафталинового ряда, несколько меньше – ароматические углеводороды, еще меньшее количество сажи образуют диолефины и дициклические нафтены, затем следуют олефины и моноциклические нафтены. Наименьшее сажеобразование дают углеводороды парафинового ряда (алканы), имеющие ациклическое строение. У них склонность к сажеобразованию возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле, в то время как у всех других углеводородов зависимость прямо противоположная – с увеличением числа атомов склонность к сажеобразованию уменьшается. Чем слабее в углеводородной молекуле связь С - Н по сравнению со связью С - С, тем выше вероятность образования сажи. Ненасыщенность углеводородов увеличивает тенденцию к сажеобразованию, особенно велика она у ацетилена. Применение метана CH_4 (представителя парафинового ряда) в качестве большей части топлива при сгорании в цилиндре газодизеля позволяет априори делать вывод о существенном снижении сажесодержания в ОГ газодизеля, хотя крайне сложной представляется феноменология и химизм результирующего сажеобразования в цилиндре газодизеля. В первую очередь это возникает из-за различных схем протекания процессов их механизмов и возможного взаимного переплетения, поскольку в зависимости от режимов работы газодизеля количество и соотношение двух топлив меняется в широких пределах.

2.2. Феноменология и химизм результирующего сажеобразования в цилиндре газодизеля

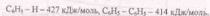
На основе анализа исследований, проведенных в разные годы [41, 42, 44, 45, 81, 82, 88] можно сделать выводы о том, что основной причиной сажевыделения при турбулентном диффузионном сгорании МВС в цилиндре газодизеля является существование локальных физических и химических условий для протекания пиролизических процессов, которым подвер-

гаются исходные углеводороды топлива. Необходимым условием для образования сажи в цилиндре газодвигателя является наличие высокотемпературных локальных зон с отсутствием или недостатком кислорода. Именно в таких зонах перед началом образования сажи происходит разложение и перегруппировка атомов молекулы топлива, в результате чего образуются углеводороды с менее высокой насыщенностью и более низким молекулярным весом. Скорости реакций разложения углеводородов или превышают скорости реакций окисления или имеют один и тот же порядок, что позволяет сделать вывод, что процессы термического разложения и превращения исходных продуктов могут протекать в зонах пламени незначительной толщины и за очень короткое время. По данным работы [81] нормальная скорость горения исследованных смесей природного газа с воздухом составила около 0,2 м/с и время пребывания исходных продуктов в зоне шириной 1 мм составила 5 мс. А по данным работы [88] возрастание температуры от 500 до 1700°C в сферическом пламени метано-кислородной смеси в исследованных условиях происходило за 2,6 мс. На начальных стадиях термического разложения обычно рвутся химические связи с наименьшей энергией разрыва. Для метана энергия разрыва $\text{CH}_3\text{-H}$ составляет 431,2 кДж/моль [45], этана $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ — 360 кДж/моль.

Энергия разрыва C-C связи в парафиновых углеводородах уменьшается в следующем порядке:



Энергия разрыва связей в молекулах ароматических углеводородов следующая:



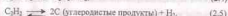
При термическом разложении необходимо учитывать, что в общем случае могут протекать не только реакции распада, но и многочисленные сопутствующие и вторичные реакции. Возможность протекания таких реакций может быть оценена с термодинамической точки зрения по измене-

нию энергии Гиббса — ΔG . Энергия ΔG метана равна нулю при $T = 825\text{K}$, что означает устойчивость его относительно составляющих элементов ниже 825K и неустойчивость выше 825K. Образование бензола и нафталина из элементов термодинамически невозможно при любой температуре. Парафины выше этана при высоких температурах нестабильны и будут разлагаться. Ацетилен неустойчив относительно составляющих его элементов, однако существует при низкой температуре. Бензол также термодинамически неустойчив относительно составляющих его элементов, но в отличие от ацетилена эта устойчивость уменьшается при повышении температуры.

Как правило пиролиз углеводородов осуществляется по радикальному механизму. Считается, что первичной реакцией является образование свободных радикалов в результате разрыва связи C-C , например метилового или метильного. Простейшие радикалы CH_3 , C_2H_5 , H реагируют с молекулой исходного углеводорода, чем и поддерживается цепной механизм. Процессы термического разложения (деструкция) протекают во времени, поэтому зачастую нельзя строго разделить продукты разложения исходных углеводородов топлива и продукты дальнейших химических превращений в пламени. Распределение концентраций газообразных компонентов в цилиндре газодвигателя обусловлено не только протеканием химических процессов, но процессами диффузии.

Образование водорода, ацетилена, этилена и этана в качестве продуктов разложения метана в пламени хорошо согласуется с данными по термическому разложению метана, который идет через образование промежуточных ароматических и полициклических соединений, которые образуются путем полимеризации свободных радикалов CH_3 , CH_2 и CH по цепному (Райс, 1935 г.) и молекулярному (Касель, 1932 г.) механизмам.

Молекулярный механизм предсказывает в начальной стадии отщепление метилового радикала [42]:



В работе [42] высказывается мнение, что первичным продуктом разложения может являться метильный радикал:



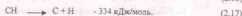
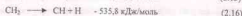
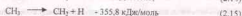
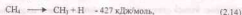
Цепной механизм превращения метана протекает с участием метильного радикала и атомного водорода:



Отношение вычисленных скоростей цепного и молекулярного механизмов превращения метана равно единице при 1960К, однако, экспериментальные данные показывают, что молекулярный механизм преобладает уже при температуре выше 1400...1500К [45].

Скорость термического распада молекулы CH_4 и ее радикалов определяется, как отмечалось выше, энергией разрыва связи C – H. В рассматриваемых условиях процесс термического распада молекулы CH_4 можно рассматривать как процесс дегидрогенизации молекулы и ее радикалов посредством последовательного отрыва от них атомов водорода. Отщепление атома водорода от молекулы CH_4 и углеводородных радикалов CH_3 , CH_2 и CH сопровождается появлением в газовом объеме радикала водорода H. Энергия разрыва связей CH для всех этапов будет определяться следую-

щими значениями [47]:



При этом в зависимости от температурных условий могут протекать реакции гидрогенизации, т.е. присоединения водорода к углеводородным радикалам с образованием в итоге молекулы CH_4 . Одновременно протекающие в объеме бимолекулярные химические реакции между радикалами CH_3 , CH_2 и CH также приводят к образованию атомов свободного углерода. Вследствие высокой химической активности радикалов бимолекулярные реакции между радикалами могут протекать также при низких значениях энергии активации.

Образующийся атомарный углерод представляет собой ядра-зародыши сажевых частиц, на которых вследствие их полимеризации образуются многоатомные углеродные комплексы, т.е. сажевые частицы, размеры и масса которых определяется числом содержащихся в них атомов углерода. Комплексы образуются при столкновении свободных атомов углерода C или углеродных комплексов C_n с молекулами CH_4 , радикалами CH_2 и CH , а также с другими атомами углерода и многоуглеродными комплексами. Вместе с тем рост многоуглеродных комплексов может происходить также при столкновении между собой комплексов, содержащих различное число атомов углерода. Взаимодействие свободных атомов углерода C и углеродных комплексов C_n с молекулами CH_4 и углеводородными радикалами для зон генерации сажи в МВС газодвигателя протекает по следующей схеме:



где: $n = 1, 2, 3, 4$.

Это приводит при наличии столкновений к образованию углеродных

комплексов C_{m+1} , состоящих из $m+1$ атомов углерода. Взаимодействие свободных атомов углерода между собой, а также с многоуглеродными комплексами, как и взаимодействие комплексов между собой протекает по схеме:



Это приводит при каждом столкновении к образованию более крупных углеродных комплексов, состоящих из $m + p$ атомов углерода.

На базе основных кинетических представлений о механизме термического превращения метана для характерных зон МВС в цилиндре газодизеля [47] можно составить вероятностную схему сажеобразования (рис. 2.2). Согласно схеме за промежуток времени $t'_{(i-1)}$ в систему добавляется по одному свободному атому углерода C , образующегося по соответствующей цепочке. Это предусматривает, что указанному промежутку времени $t'_{(i-1)}$ должны предшествовать цепочки процессов образования одного радикала CH из радикала CH_2 , одного радикала CH_2 из радикала CH_3 и, наконец, одного радикала CH_3 из молекулы CH_4 . В газовом объеме протекает очевидно несколько цепочек дегидрогенизации (ветви В, С, D), которые инициируются промежуточными углеводородными радикалами. Начало вторичных цепей В, С, D и т.д. сдвинуты во времени относительно начала дегидрогенизации в главной цепи. Вполне вероятно, что индукционные периоды вторичных цепей могут иметь различную продолжительность, зависящую от условий формирования этой ветви. Это создает предпосылки формирования полидисперсного состава сажевых частиц. В течение индукционного периода отдельных ветвей процесса ядра-зародыши образуются непрерывно, и рост их начинается непосредственно с момента образования каждого ядра. Из этого следует, что для каждого ядра-зародыша процесс роста начинается в различные моменты времени, даже на главной цепи А. Поэтому к концу индукционного периода цепи А различные ядра-зародыши примут различные размеры в зависимости от вре-

мени пребывания. Таким образом, к концу индукционного периода формируется вполне определенный спектр размеров углеводородных комплексов. По окончании индукционного периода ядра-зародыши уже не образуются, а происходит укрупнение образовавшихся к концу индукционного периода углеродных комплексов различных размеров.

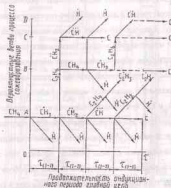


Рис. 2.2. Вероятностная схема сажеобразования в характерных зонах горения МВС в цилиндре газодизеля

Общую расширенную схему процесса результирующего сажеобразования в цилиндре газодизеля с учетом схем, предложенных Хоманном и Вагнером (1967 г.), Штеллингем, Фрейзи и Андерсоном (1957 г.), Горлоном, Слэтом и Макнесби (1959 г.), Криттенденом и Лонгом (1973 г.), а также предложенную в работах [174, 187, 202] можно представить в виде определенной последовательности этапов и ветвей образования промежуточных и конечных элементов так, как это видно на рис. 2.3. С учетом общего углеводородного состава топлива, включающего жидкое и газообразное, на первой стадии сажеобразования каждая группа углеводородов будет подвергаться термическому или окислительному пиролизу, проходя-

ших для разных углеводородов по разным цепям, с образованием значительного числа промежуточных продуктов, которые в свою очередь способны образовывать новые соединения. В любом случае у углеводородов топлива должны произойти разложение и перегруппировка атомов молекулы топлива. В работах [117, 118, 202] подчеркивается, что для целого ряда ациклических и ароматических видов топлива преобладающим продуктом высокотемпературного и окислительного пиролиза является ацетилен. Кроме твердого углерода, это самый высоко насыщенный углеводород с самой низкой молекулярной массой, являющийся последним устойчивым типом углеводорода, образующимся перед обнаружением сажевых частиц. В связи с тем, что термический пиролиз осуществляется посредством свободно-радикального механизма, можно ожидать, что даже малые концентрации O_2 , O_3 и OH будут значительно ускорять процесс обеспечения дополнительного пути для образования радикалов посредством разветвленных реакций. В работе [202] приводятся данные о влиянии окислительных реакций. В работе [202] приводятся данные о влиянии окислительного пиролиза на системы горения бензола. Добавка 10% кислорода увеличивала скорость разложения на порядок. В этой же работе показывается, что бензол, как типичный ароматический углеводород в системе горения в условиях окислительного пиролиза, подвергается действию атомарного кислорода, в результате чего образуется фенол с последующим его разложением. Главными продуктами разложения бензола являются водород, ацетилен, диэтилен и дифенил. Причем дифенил преобладает при температурах более низких. При высоких температурах преобладает ацетилен и его полимерные формы. Таким образом, следует ожидать разрушения бензольного кольца у ароматических и алкилароматических углеводородов, причем при различных температурах и наличии окислительных групп возможно образование различных конечных для этого этапа, продуктов углеводородного распада.

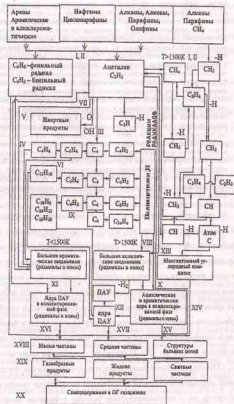


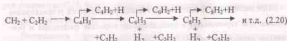
Рис. 2.3. Расширенная схема процесса результирующего сажеобразования в педице газодизеля: I – термический пиролиз; II – окислительный пиролиз; III –

процесс полимеризации ацетилена; IV – дивольный синтез (соединение ацетилена с C_2H_2); V – присоединение к фенильному радикалу C_6H_5 ацетилена; VI – присоединение к фенильному радикалу C_6H_5 этилбензилена C_8H_9 ; VII – окисление ацетилена C_2H_2 гидроксидом OH и H до inertных продуктов; VIII – присоединение к циклическим соединениям, полициклическим и их радикалам, углеводородам, имеющим радикальный характер ацетилена и полиацетиленов с образованием больших циклических соединений (молекул); IX – образование полициклических ароматических углеводородов из реакционно способных промежуточных соединений, частично циклических и богатых водородом (фенилацетилен C_8H_6 и винилбензол C_8H_8 образуют нафталин, пирен, бензапирен); X – образование циклических и ароматических ядер в конденсированной фазе (радикалы и ионы); XI – образование ядер ПАУ соединений в конденсированной фазе в результате присоединения ацетилена и реакций с металлическим радикалом; XII – образование ядер ПАУ из полициклических ароматических углеводородов в результате присоединения углеводородных радикалов; XIII – образование многоатомных углеродных комплексов из атомарного углерода в результате их взаимодействия между собой и углеродом; XIV – образование зольных сажевых частиц; XV – присоединение ациклических и ароматических ядер в конденсированной фазе ациклическим видам углеводородов топлива (прямая ветвь); XVI – присоединение ядер ПАУ в конденсированной фазе промежуточными продуктами превращений ароматический углеводородов топлива (обратная ветвь); XVII – укрупнение ядер ПАУ за счет уплотнения и присоединения ПАУ; XVIII – рост, коагуляция и агрегация сажевых частиц; XIX – окисление углерода; XX – самосохранение в ОГ газодизеля.

На основании экспериментальных исследований, приведенных в ряде работ можно предположить [42, 43, 45, 47, 202], что главными группами продуктов после термического и окислительного пиролиза углеводородов в цилиндре газодизеля, которые принимают участие в процессе образования сажи, являются следующие группы: 1) ацетилен C_2H_2 и полиацетиленовые углеводороды с молекулярной массой от 20 до 146; 2) полициклические ароматические углеводороды с молекулярной массой от 78 до 300; 3) реакционноспособные полициклические углеводороды с боковыми цепями и содержащими больше водорода, чем ароматические с молекулярной массой от 150 до 550; 4) продукты дегидроенизации метана (CH_3 , CH_2 , CH). Относительное количество этих групп различно, поскольку механизм образования углерода существенно меняется не только от исходных групп, но и от температурных условий и наличия окислительных групп, а также времени и скорости прогрева. В общем случае скорость образования углерода во многом зависит от количества подходящих углево-

дордных радикалов. Таким образом, углеводородные предшественники сажевых ядер должны быть достаточно устойчивы, чтобы сопротивляться диспропорционированию при высоких температурах в системе горения и достаточно активны с химической точки зрения, чтобы объяснить скорость с которой образуются сажевые частицы (время образования менее 1 мс).

Исследования углеводородных пламен показали, что ацетилен играет важную роль в химических процессах и приводит к образованию полиацетилена, относительно простых моноциклических соединений ароматического ряда с боковыми цепями, состоящими из двух атомов углерода и полициклических углеводородов ароматического ряда. Образование полиацетилена (C_nH_2 , $n = 4 \dots 10$) имеет место в зонах, где концентрация гидроксильных радикалов OH и атомов водорода H относительно велики. Постулируется, что процесс полимеризации ацетилена является цепным процессом и может, например, протекать в последовательности предложенной Хоманом (1967г.):



Эта цепь последовательных реакций у которой промежуточными продуктами являются полиацетилены: C_4H_2 – диацетилен; C_6H_2 – фенилацетилен; C_8H_2 , а конечными – полиацетилен и водород.

По мере увеличения длины цепи действие радикалов в положениях, других, нежели концы цепей, становятся более вероятными. Предполагается, что образованные таким образом углеводороды разветвленной цепи приводят посредством замыкания циклов к циклическим или полициклическим структурам. Это тяжелые углеводороды (молекулярный вес > 150) имеют ярко выраженную радикальную природу. Они способны к дальнейшей быстрой реакции с полиацетиленами и друг с другом и являются предшественниками сажи (цепь III на рис. 2.3).

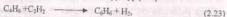
Вместе с тем, возможно протекание чрезвычайно разнообразных реакций по разложению ацетилена в зависимости от различных факторов, например, образование свободных радикалов с ароматической структурой:



где: C_4H_3 – фенильный радикал.

В реакциях могут участвовать O, H и другие активные атомы и радикалы. В результате могут образоваться такие молекулы как винилдиэтилен - C_4H_4 , дивинил - C_4H_6 и т.д.

Молекулы дивинила могут подвергаться быстрым реакциям диеновоего синтеза с образованием ароматических структур [202]:



которые образуют в свою очередь большие ароматические соединения (молекулы), имеющие в основном радикальную и ионную природу (цепь IV на рис. 2.3).

При разложении ароматических и алкилароматических углеводородов топлива при термическом и окислительном пиролизе фенильные и бензильные радикалы образуются непосредственно из молекул топлива. Эти ароматические радикалы являются точками инициирования процесса образования сажевых зародышей. При низкой температуре и неокислительном пиролизе ароматических молекул топлива получаемый дифенил ($C_{12}H_{10}$) разлагается с большой концентрацией фенильных радикалов. Ароматические углеводороды при низких температурах вообще склонны к образованию различных продуктов, а их углеводородные радикалы играют важную роль в образовании зародышей сажи, хотя в условиях сгорания МВС в цилиндре газодвигателя возможно не самую главную. В работе [202] рассматривается предположение, что образование зародышей сажи начинается при добавке ацетилена (C_2H_2) или винилдиэтилена C_4H_4 к фенильному радикалу C_6H_3 (цепи V и VI на рис. 2.3, соответственно). В результате образуется

голоядерная структура – нафталин $C_{10}H_8$. Добавка двух молекул ацетилена может также привести к образованию нафталина посредством подобного механизма [42], но с возможным образованием в качестве побочных продуктов фенилацетилена C_8H_6 и винилбензола (стирола) C_8H_8 . Авторы считают, что большие полициклические ароматические соединения получают из нафталина посредством стабилизированного π -комплексов замещения металлического радикала с последующим отщеплением атома водорода и добавкой ацетилена для образования феналена. Повторение того же самого процесса приводит к образованию пирена ($C_{16}H_{10}$). C_6H_2 и C_8H_6 обнаруживается в пламени ацетилена. В итоге образуются большие ароматические соединения (молекулы), имеющие в основном ионную и радикальную природу.

Возвращаясь к ацетилену, полученному в результате термического или окислительного пиролиза необходимо отметить, что в присутствии значительного количества гидроксильных OH и атомарного водорода некоторое количество C_2H_2 будет окисляться до относительно инертных продуктов (цепь VII на рис. 2.3).

Возвращаясь к цепи III необходимо добавить, что образовались ациклические соединения, полиацетилены и их радикалы, разветвленные радикалы, углеводороды, имеющие радикальный характер, присоединяют полиацетилен и ацетилен и образуют большие ациклические соединения (молекулы), большая часть из которых, имеет радикальную или ионную природу (цепь VIII на рис. 2.3). Кроме того, реакционноспособные промежуточные углеводороды, частично циклические, богатые водородом, могут образовывать полициклические ароматические углеводороды вследствие молекулярных перегруппировок или расщепления части своих молекул, в которых ароматическая структура уже предварительно образована (цепь IX на рис. 2.3). Фенилацетилен C_8H_6 и винилбензол C_8H_8 ряд авторов [42] считают "ключевыми" моноциклическими ароматическими структу-

рами, на которых замыкается кольцо ступенчатых реакций синтеза при удлинении цепи ацетиленом. Предполагается также, что может существовать равновесие между винилбензолом, фенилацетиленом и водородом. Дальнейший ступенчатый синтез с участием соединений $C_4 - C_7$ приводит к большому разнообразию полициклических ароматических углеводородов.

Большие ациклические соединения (молекулы) могут расти посредством дальнейшего присоединения полнацетиленового радикала, дегидрогенизации и циклизации, образуя ациклические и ароматические ядра в конденсированной фазе с сохранением в значительной степени радикальной или ионной природы реагирующих веществ (цепь X на рис. 2.3).

Большие ароматические соединения (радикалы и ионы) реагируют с метильными радикалами и ацетиленом, образуя ядра полициклических ароматических соединений в конденсированной фазе также с сохранением в значительной степени радикальной или ионной природы (ветвь XI на рис. 2.3).

Поскольку ПАУ содержат в среднем больше углерода, чем полнацетилены, образованные из них радикалы присоединяются вместе с другими углеводородами к любому углеводородному радикалу, образуя ядра полициклических ароматических углеводородов (ветвь XII на рис. 2.3).

Образование многотомного углеродного комплекса происходит по схеме изложенной выше, а на рис. 2.3 она представлена цепью XIII. Все последние взаимодействия углеводородов приводят к образованию зародышей сажевых частиц. В работе [202] предлагается ионный механизм образования зародышей сажевых частиц:



где: M - молекула тяжелого углеводорода,

S - заново образованное ядро.

Авторы считают, что вследствие электростатических эффектов реакции (2.25) и (2.26) соответственно быстрее и медленнее реакции (2.24). Следовательно предполагается, что если все тяжелые углеводороды были заряжены, то скорость образования сажи значительно уменьшилась. На снижение скорости образования сажи можно повлиять за счет повышения температуры и уменьшения эквивалентности M^+/M по направлению к единице. Образование зародышей сажевых частиц в целом на рис. 2.3 отмечено etapом XIV.

Ациклические виды углеводородов топлива способные к реакциям с участием ациклических и ароматических ядер в конденсированной фазе, присоединяют ядра, прямо образуя ветвь механизма в результате чего размеры сажевых частиц увеличиваются (ветвь XV).

Ароматические углеводороды топлива, пиролизуются посредством разрушения кольца, образуют ацетилены или, при более низких температурах, фенильные и бензиловые радикалы, которые в свою очередь реагируют с ацетиленом C_2H_2 или винилацетиленом C_4H_6 и быстро присоединяют ядра ПАУ в конденсированной фазе, образуя косвенную ветвь механизма, которая также приводит к увеличению размера сажевых частиц (цепь XVI).

Ядра ПАУ в результате дальнейшей полимеризации, уплотнения и присоединения укрупняются до существенных размеров сажевых частиц (цепь XVII).

За время нахождения в цилиндре газодизеля образовались сажевые частицы, под воздействием различных факторов, подвергаются определенным изменениям. Рост сажевых частиц проявляется в увеличении массы сажевой частицы после ее образования посредством реакции с молекулами газовой фазы. Реагирующими углеводородами и, следовательно, основным строительным материалом главным образом являются полнацетилены, другие ациклические, ароматические, алкилароматические, полициклические ароматические углеводороды, углеводородные радикалы и соедине-

ния. Малые полиацетилены подвергаются преимущественно дальнейшей полимеризации, как было описано выше, а большие полиацетилены присоединяются к сажевым частицам быстрее. В результате отношение НС сажевых частиц (первоначально около 0,4 при диаметре частицы 1,5 нм) уменьшается. Это указывает на то, что присоединяемые полиацетилены, имеют очень высокий молекулярный вес или имеют место дегидрогенизация. В начальной стадии роста, из-за высокой скорости этих реакций, и радикальная, и ионная природа исходных частиц в основном сохраняются. Однако затем скорость роста более старых частиц резко снижается, что свидетельствует о потере сродства с полиацетиленом, т.е. утрате радикальной природы. По имеющимся данным и доля сажевых частиц, несущих заряд, уменьшается с 38% до 13% при увеличении среднего диаметра сажевых частиц с 5 нм до 10 нм. С одной стороны это связано с тем, что за период роста возрастает температура в цилиндре газодизеля и термическая диссоциация начинает резко конкурировать с процессом полимеризации. Возможна дезактивация больших радикалов посредством отщепления атома водорода. Рост частиц практически заканчивается при достижении среднего диаметра сажевых частиц 10...30 нм. Сажевые частицы могут коалесцировать. Процесс, посредством которого сферические сажевые частицы коалесцируют, образуя большую сажевую частицу, относится к коагуляции. Она имеет место у относительно малых частиц, имеющих высокие скорости роста. Коагуляция, по существу, является физическим процессом. Для описания коагуляции частиц сажи в газодизеле принимаются допущения: результатом каждого столкновения двух частиц является коагуляция, и все частицы имеют сферическую форму. Распределение частиц по размерам в пламени изменяется от гауссова до логарифмически нормального в течение коагуляции. Это отклонение приписывается непрерывному добавлению частиц на малом конце посредством образования зародышей. Распределение принимает логарифмически нормальную форму,

когда скорость образования зародышей становится гораздо меньше скорости коагуляции. Процесс коагуляции усложняется тем, что здесь рассматриваются полидисперсные системы, взаимодействующие посредством электронных и дисперсионных сил. Турбулентное смешивание пограничного слоя также значительно влияет на скорость коагуляции. В турбулентных окружающих зонах средняя величина завихрений гораздо больше диаметра коагулирующих частиц. При этом скорость коагуляции, испытывающей влияние сдвига, прямо пропорциональна числовой плотности частиц.

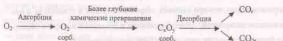
Когда скорость роста сажевых частиц замедляется, вследствие обеднения углеводородов газовой фазы или потери активности частиц, результатом продолжающейся коалесценции органических сажевых частиц является появление цепей сферических частиц. Этот процесс, отличный от коагуляции, называется агрегацией. Установлено, что 20% частиц в зоне агрегации, заряжены. В течение агрегации не происходит рост или образование сажевых частиц и скорость агрегации должна быть пропорциональна квадрату числовой плотности частицы, т.е. числовая плотность частицы при больших значениях времени обратно пропорциональна времени. Однако вполне возможно, что при высоких скоростях горения в газодизеле и малом количестве времени, процесс агрегации в результате которого образуются большие сажевые цепи, может быть несущественным.

Рост, коагуляция и агрегация сажевых частиц представлена на рис. 2.3 как этап XVIII. В тех зонах пламени, где присутствуют окисляющие группы, будет происходить окисление сажевых частиц, ядер и предшественников образования сажи. Поскольку углерод, образующийся в пламени, может быть газообразным, жидким или твердым, то и процесс окисления углерода может быть гомогенным (на молекулярном уровне в газовой фазе), полугетерогенным (окисление зародышей конденсированных систем, соизмеримых с крупными молекулами) и гетерогенным (окисление жидких и твердых продуктов) [42]. Гомогенный и полугетерогенный процессы окис-

ления углерода до настоящего времени не исследованы. Горению твердого углерода посвящено большое количество работ.

Схематически взаимодействие твердого углерода с газами можно разбить на несколько последовательно протекающих этапов. На первом этапе происходит доставка окислителя из газовой среды к поверхности раздела фаз путем молекулярной и конвективной диффузии. Второй этап заключается в физической или химической адсорбции молекул окислителя, сопровождающейся в ряде случаев объемным растворением. Третий этап предусматривает взаимодействие адсорбированного окислителя с поверхностными атомами углерода и образование продуктов реакции, также адсорбированных на графите. Четвертый и пятый этапы представляют собой десорбцию продуктов реакции и удаление (редиффузию) их в газовую фазу. Таким образом, процесс в целом включает в себя три вида процессов: диффузионные, адсорбционные и химические, причем последние два тесно переплетаются.

Сорбционный механизм можно приближенно представить в виде схемы [59]:



Атомы кислорода, находящиеся вблизи углеродной поверхности, адсорбируются на ней и удерживаются за счет химических сил. При этом происходит глубокое объединение атомов кислорода и углерода с образованием сложных гипотетических соединений типа C_xO_y . Эти соединения (комплексы) распадаются с выделением CO и CO_2 . Этот процесс стадийный, однако, в зависимости от макро- и микроскопической структуры поверхности углерода и температурных условий относительная скорость и влияние этих стадий на процесс адсорбции сильно меняются. При высокотемпературном горении можно пренебречь нестационарностью реакций

горения, поскольку сорбционные процессы протекают практически мгновенно и можно считать, что данному количеству прореагировавшего с углеродами окислителя отвечает стехиометрическое количество выделяющихся продуктов реакции. Скорость реакции W можно описать уравнением [59]:

$$W \approx \frac{k' C_{no}}{\Phi} = k C_{no}, \quad (2.27)$$

где: Φ — опытная величина, зависящая от температуры процесса и структуры углеродной поверхности и имеющая размерность концентрации;

k — опытная константа поверхностной реакции;

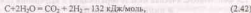
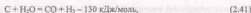
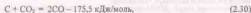
k' — зависящая константа скорости поверхностной реакции,

k' зависящая от температуры по закону Аррениуса;

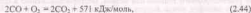
C_{no} — концентрация реагирующего у поверхности газа.

Механизм горения в этих условиях приобретает в силу быстротечности сорбционных процессов мгновенный характер.

Померанцев [59] предлагает при высокотемпературном горении углерода, считать основными на внешней поверхности сажевой частицы и на поверхности пор следующие реакции:



В условиях встречной диффузии продуктов неполного сгорания от поверхности углеродного массива в поток окислителя, диффундирующего навстречу им из окружающего частицу объема, неизбежно взаимодействие вблизи углеродной поверхности по реакциям:





Исходя из первого порядка реакций по компоненту, находящемуся в недостатке, можно принять упрощенное выражение для скорости реакций. Имеется обширный материал по определению кинетических констант реакций углерода с газами, однако он имеет существенные различия в данных даже для одного вида углеродного материала. Окисление на рис. 2.3 представлено, конечно очень условно, этапом XIX. Изучение вопросов, связанных с окислением углерода в цилиндре дизелей, является сложным и многогранным вопросом, переплетающимся, в первую очередь, с динамикой тепловыделения в цилиндре дизеля, имеющим далеко идущие последствия по возможному увеличению доли радиационного теплообмена в цилиндре, а при использовании природного газа возможен качественный изменения в этих закономерностях, с одной стороны, приводящие к увеличению доли окисляющегося углерода в цилиндре, а с другой существенно меняющие характеристики тепловыделения.

В любом случае результирующее сажеобразование в цилиндре газодизеля будет зависеть от количества сажи, образовавшейся и выгоревшей в процессе горения в цилиндре газодизеля.

2.3. Феноменологическая модель образования и выгорания сажи в цилиндре газодизеля

С учетом изложенного в предыдущих разделах второй главы, феноменологическую модель образования и выгорания сажи в цилиндре газодизеля можно представить в виде зональной модели, где зоны, в достаточной мере условные, делятся по отношению: к наличию окислителя, содержанию углеводородного топлива или метана, месторасположению в цилиндре и топливному факелу, уровню температуры и т.д.

Горение в цилиндре газодизеля происходит при изменяющихся условиях внутреннего теплообмена между различными зонами топливного факела, распространяющегося по МВС. Здесь турбулентные диффузионные потоки молекул метана, ДТ и кислорода, зачастую встречные и способные выравнивать температуру и концентрации, ускоряют кинетические процессы окисления с различной глубиной превращений. Наличие мощных источников воспламенения позволяет снять ограничения для крупномасштабного механизма сгорания из-за развитости поверхности турбулентного горения. Увеличение масштаба турбулентных пульсаций интенсифицирует теплообмен в факеле и сокращает время сажеобразования.

С учетом феноменологии горения МВС в цилиндре газодизеля в диффузионном турбулентном нестационарном пламени одновременно протекают процессы окисления (горения) и термического разложения (пиролиза) метана, а также горения сложных углеводородов с образованием сажевых частиц и частичным их выгоранием. По характеру протекающих процессов и распределению компонентов горения в цилиндре газодизеля можно выделить следующие характерные зоны.

Первая зона (рис. 2.4) представляет собой ядро топливного факела, характеризующееся избытком углеводородного горючего и недостатком окислителя с температурным уровнем менее 1500К. Здесь происходит генерация сажевых частиц по низкотемпературному фенольному механизму (НТФМ). На расширенной схеме процесса результирующего сажеобразования в цилиндре газодизеля (см. рис. 2.3) НТФМ включает этапы и цепи, расположенные слева. Для НТФМ преобладающими будут цепи образования фенольного радикала (C_6H_5) и бензильного радикала (C_6H_5) непосредственно из ароматических и алкилароматических углеводородов топлива в результате термического и окислительного пиролиза при низких температурах. В таких условиях получаемый по другой схеме дифенил ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$)

также разлагается с образованием большого количества фенольных радикалов. К образованию больших ароматических соединений приводят в таких условиях цепи, присоединяющие ацетилен (C_2H_2) или винилацетилен (C_4H_6) к фенольному радикалу с образованием нафталина ($C_{10}H_8$). По длине зоны 1 наибольшее количество сажевых зародышей будет по НТФМ образовываться ближе к носку распылителя форсунки. Именно тем возможны наиболее низкие температуры и наименьшее количество кислорода воздуха. По мере продвижения топливного факела, интенсификация процессов испарения и горения, увеличения температуры и α , увеличивается возможность развития других механизмов, тем более вероятных, чем ближе условия граница разделения ядра факела и оболочки факела. Вторая зона (зона 2 на рис. 2.4) представляет собой оболочку топливного факела, которая имеет те же характеристики, что и первая, но температурный уровень выше 1500К. Механизм образования сажи протекает здесь в основном по высокотемпературному ацетиленовому механизму (ВТАМ), по которому химическими зародышами являются полиацетилены. Периферийная часть оболочки из-за присутствия метана может содержать атомы свободного углерода и его комплексов, полученных в результате реакций термического пиролиза метана (CH_4) и его радикалов. В результате разложения углеводородов топлива в условиях повышенных температур возможно образование в качестве последней структуры-ацетилена (C_2H_2). В присутствии даже небольшого количества радикалов OH и H ацетилен полимеризуется, образуя в ходе цепных реакций целый ряд промежуточных продуктов – полиацетиленов, которые в дальнейшем приводят к циклическим или полициклическим структурам с молекулярным весом > 150 . Они способны к дальнейшей быстрой реакции с полиацетиленом и друг с другом и являются предшественниками сажи (цепи III и VIII на рис. 2.3). Для этой зоны является характерным образование больших ациклических соединений именно по ВТАМ.

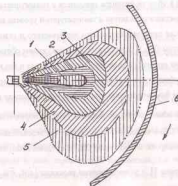


Рис. 2.4. Феноменологическая (локальная) модель образования и выгорания сажи в цилиндре газодвигателя: 1 – зона образования сажи по НТФМ; 2 – зона образования сажи по ВТАМ; 3 – зона генерации сажи с недостатком окислителя в МВС; 4 – зона генерации сажи с избытком окислителя в МВС; 5 – зона дегорации обескислороженной МВС; 6 – стенка цилиндра

Для этих двух зон характерны все остальные цепи развития сажевых структур, изложенные в разделе 2.2, исключая процессы образования: ядер ПАУ в конденсированной фазе (цепь XI), ядер ПАУ (цепь XII) ароматических и ациклических ядер в конденсированной фазе (цепь X); образования сажевых частиц (этап XIV) и т.д., включая этапы роста, коагуляции и агрегации сажевых частиц (этап XVIII). В локальных участках зон 1 и 2 (рис. 2.4) с местными локальными коэффициентами избытка воздуха $\alpha > 0,7$ возможно частное выгорание образовавшихся сажевых частиц. Эти участки скорее всего характерны для периферий зон и связаны в первую очередь с наличием турбулентных вихрей, способных перемешивать и подводить кислород воздуха в зону возможного локального окисления сажевых частиц.

Третья зона (зона 3 на рис. 2.4) представляет собой зону генерации

сажевых частиц в области цилиндра газодизеля с преимущественно МВС, где имеется недостаток окислителя и температурный уровень выше 1500К. В этой зоне также преобладают реакции термического и окислительного пиролиза молекулы CH_4 и ее радикалов с последующим образованием на последней стадии процесса атомов свободного углерода и его комплексов. Одновременно образование в объеме атомов свободного углерода происходит вследствие бимолекулярных химических реакций между радикалами $\dot{\text{C}}\text{H}_3, \dot{\text{C}}\text{H}_2, \dot{\text{C}}\text{H}$. В зоне 3 с МВС атомарный углерод образуется путем дегадрогенизации CH_4 и ее радикалов вследствие последовательного отрыва от них атомов водорода. От молекулы CH_4 последовательно отщепляются один атом водорода $\dot{\text{H}}$ и углеводородные радикалы $(\dot{\text{C}}\text{H}_3, \dot{\text{C}}\text{H}_2, \dot{\text{C}}\text{H})$ с образованием в газовом объеме радикала водорода. С другой стороны продукты дегадрогенизации – углеводородные радикалы и атомарный водород – в силу своей химической активности при определенных условиях могут образовывать в другое направление процесса – рекомбинацию метильных радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ в этан C_2H_6 с вероятностью последующей дегадрогенизации молекулы этана с образованием свободного водорода и этильного радикала $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и дальнейшего развития цепного процесса. Кроме того, возможен обрыв цепи, поскольку метиленовые радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ рекомбинируют с образованием молекулы этилена C_2H_4 с последующим ее термическим распадом. Радикал $\dot{\text{C}}\text{H}$ может рекомбинировать с образованием молекулы ацетилена C_2H_2 опять же с последующим распадом на $\dot{\text{C}}_2$ и $\dot{\text{H}}$. Наибольшая вероятность образования свободного углерода достигается в случае, когда от исходной молекулы CH_4 отщепляются в результате энергетического разрыва связей С-Н все четыре атома водорода. Образовавшиеся

атомы углерода являются ядрами-зародышами сажевых частиц (ветвь XIII на рис. 2.3).

Вероятностная схема образования сажи в характерной зоне 3 с недостатком окислителя, когда в газовом объеме протекает несколько цепочек дегадрогенизации, которые инициируются промежуточными углеводородными радикалами и начало дегадрогенизации сдвигается во времени для каждой цепи представлено на рисунке (см. рис. 2.2). От организации турбулентных потоков и интенсивности турбулентного обмена зависит длительность процесса дегадрогенизации метана в цилиндре газодизеля. Длительность этого интервала представляет собой время пребывания молекулы углеводорода в зоне термического разложения, т.е. время индукции тесно связано с протеканием турбулентного обмена в фазе. С другой стороны время индукции влияет на полидисперсность образующихся углеродных комплексов, поскольку образование спектра размеров углеродных комплексов происходит именно в индукционный период. Чем более длительным является период индукции, тем выше степень полидисперсности образующихся углеродных комплексов. С уменьшением времени индукционного периода степень полидисперсности уменьшается. По окончании индукционного периода ядра-зародыши уже не образуются, а происходит только укрупнение образовавшихся углеродных комплексов различных размеров. После окончания индукционного периода величина концентрации сажевых частиц и определяется процессом массообмена в зоне факела.

Четвертая зона (зона 4 на рис. 2.4) отличается от третьей избытком окислителя. В этой зоне достигается наиболее высокая температура. В таких условиях преобладающими являются реакции окисления CH_4 , определяющие тепловой режим в цилиндре газодизеля. Одновременно взаимодействие с кислородом атомов углерода и его комплексов приводит к их разрушению с образованием диоксида углерода.

При этом в зависимости от температурных условий и локального ко-

эффицента избытка воздуха возможны реакции гидрогенизации с образованием в итоге молекулы CH_4 . Вследствие высокой химической активности радикалов бимолекулярные реакции между радикалами могут протекать даже при низких значениях энергии активации. Равновесная концентрация устойчивых углеводородных комплексов и их размеры определяются двумя противоположными процессами: образованием и укреплением комплексов с одной стороны и уменьшением размеров комплексов - с другой. В итоге они и определяют размеры сажевых частиц (углеродных комплексов) и их равновесную концентрацию в газовом объеме.

Пятая зона (зона 5 на рис. 2.4) представляет собой зону догорания обедненной МВС (сырья бедного пламени), в которой завершаются все химические реакции и устанавливается равновесная концентрация продуктов полного горения.

Указанные зоны находятся во взаимодействии друг с другом, обеспечивающим устойчивость протекания процесса сгорания углеводородного топлива и метана. Это турбулентный теплообмен между зонами, перенос продуктов незавершенных реакций и кислорода, способствующий дегидрогенизации CH_4 , частота, масштаб и скорость турбулентных пульсаций, определяющие время смешения для зон факела и время сажеобразования.

Учитывая, что заметный термический и окислительный пиролиз сложных углеводородов и метана наступает в локальных высокотемпературных и переобогащенных зонах в цилиндре газодизеля при их взаимодействии и коэффициенте избытка воздуха близком к нулю, можно предположить, что основными зонами образования сажевых частиц (углеродных комплексов) в цилиндре газодизеля будут первые три зоны, а в последних двух будет происходить их окисление. Именно в зонах 4 и 5 будет происходить преимущественное выгорание сажевых частиц, образовавшихся в цилиндре газодизеля и они будут характеризоваться наиболее высоким температурным режимом и избытком окислителя.

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ

3.1. Определение расчетной критической температуры и кинетического уравнения дегидрогенизации метана в цилиндре газодизеля

Образовавшиеся в зоне 3 (см. рис. 2.4) атомы углерода являются ядрами-зародышами сажевых частиц, размеры которых определяются процессами присоединения к ним атомов углерода и разрушения соответствующих углеродных комплексов. Равновесная концентрация устойчивых углеродных комплексов и их размеры, таким образом, будут определяться двумя основными, но противоположно направленными процессами: образованием и укрупнением углеродных комплексов, с одной стороны, и гибелью и уменьшением размеров комплексов - с другой.

В равновесных условиях в газовом объеме при сгорании МВС в цилиндре газодизеля в условиях локального участка в зоне 3 всегда должны существовать углеродные комплексы - C_n , содержащие различное число n атомов углерода. Размер r_n комплекса C_n определяется числом n атомов углерода, образующих этот комплекс. Объем одного атома углерода представим как V_0 . Тогда для одного комплекса C_n из n атомов углерода объем всего комплекса можно представить в виде:

$$V_n = V_0 \cdot n. \quad (3.1)$$

Обозначая через i_n - число комплексов C_n , имеющих объем V_n каждый, можно определить относительное содержание в газовом объеме углеродных комплексов различных размеров:

$$N(V_n) = \frac{i_n \cdot n}{\sum_{n=1} i_n \cdot n} \quad (3.2)$$

Выражение 3.2 определяет распределение углеродных комплексов по

их объему в равновесных условиях. Суммарная масса образовавшихся углеродных комплексов определится по следующему выражению:

$$M = \sum_{i=1}^n m_0 \cdot n \cdot i_n, \quad (3.3)$$

где: m_0 - масса атома углерода.

В соответствии со схемой (см. гл. 2.3) процесс образования радикалов свободного углерода С происходит через стадии последовательного отщепления от исходной молекулы метана CH_4 одного атома водорода Н. Равновесная концентрация радикалов углеводородов CH_3 , CH_2 , CH и атома водорода Н в газовом объеме определяется условиями динамического равновесия между процессами отщепления и присоединения атомов водорода к углеводородным радикалам.

Изменение в единицу времени числа атомов водорода n_H в углеводородных радикалах можно описать известным кинетическим уравнением:

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{n_H}{t^+} - \frac{n_H}{t^-}, \quad (3.4)$$

где: n_H - среднее число атомов водорода, покидающих углеводородный радикал за время t^+ ; n_H - среднее число атомов водорода, присоединяющихся к углеводородному радикалу за время t^- .

Если принять во внимание, что отношение:

$$\frac{t^+}{t^-} = \frac{t^+}{n_H}, \quad (3.5)$$

характеризует среднее время, за которое от углеводородного радикала отщепляется один атом водорода, а среднее время за которое к углеводородному радикалу присоединяется один атом водорода можно представить отношением:

$$\tau^- = \frac{t^+}{n_H}, \quad (3.6)$$

то равенство (3.4) можно представить в следующем виде:

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{1}{\tau^-} - \frac{1}{\tau^+}. \quad (3.7)$$

Величинами τ^- и τ^+ представляют собой не что иное, как соответственно, среднее время свободного пробега углеводородного радикала и среднее время пребывания атома водорода в соединении с углеводородным радикалом. Соотношение между этими величинами определяет условие протекания процесса дегидрогенизации углеводородов, связанного с гибелью и восстановлением рассматриваемых углеводородных радикалов. Чем выше величина среднего времени свободного пробега углеводородных радикалов τ^- , тем меньше вероятность его столкновения с радикалами водорода и, таким образом, меньше вероятность его восстановления. Наоборот, чем меньше среднее время отщепления атома водорода τ^+ от углеводородного радикала, тем выше вероятность его гибели, т.е. вероятность образования свободного углерода. Отношение $1/\tau^-$ характеризует вероятность выживания, а отношение $1/\tau^+$ - вероятность гибели углеводородных радикалов в единицу времени.

Условие детального динамического равновесия можно записать как условие:

$$\tau^- = \tau^+. \quad (3.8)$$

Здесь число атомов водорода, покидающих углеводородный радикал в единицу времени, становится равным числу атомов водорода, присоединяющихся к этому радикалу. В соответствии с кинетической теорией газов среднее время свободного пробега углеводородного радикала в атмосфере

водорода определяется соотношением:

$$\tau = \frac{1}{p N_H \cdot 10^3 \left(\frac{kT}{2\pi M_H} \frac{M_p + M_H}{M_p} \right)^{1/2} \cdot \pi (r_p + r_H)^2}, \quad (3.9)$$

где: p - коэффициент равный $1,6 \cdot 10^{-2}$ [45, 47]; N_H - объемная концентрация водорода; T - температура; M_p - масса углеводородного радикала; M_H - масса атома водорода; r_p - радиус молекулы углеводородного радикала; r_H - радиус атома водорода; k - постоянная Больцмана.

Среднее время пребывания атома водорода в углеводородном радикале определяется по формуле:

$$\tau^* = \tau_0 \exp \left[\frac{E(n_H)}{kT} \right], \quad (3.10)$$

где: τ_0 - период собственного колебания атома водорода; $E(n_H)$ - энергия связи атома водорода в углеводородном радикале.

Период собственных колебаний атома водорода в углеводородном радикале определяется по формуле:

$$\tau_0 = \frac{\Delta}{\left(\frac{kT}{2\pi M_H} \right)^{1/2}}, \quad (3.11)$$

где: Δ - амплитуда колебаний атомов водорода.

В связи с тем, что атом водорода входит в радикал в связанном состоянии, что амплитуда его колебания определяется средним расстоянием между соседними молекулами и их числом в рассматриваемом объеме. В первом приближении можно принять, что величина Δ обратно пропорциональна плотности упаковки молекул $\Delta = \frac{1}{n}$. С учетом (3.11) формулу

(3.10) можно преобразовать:

$$\tau^* = \frac{\Delta}{\left(\frac{kT}{2\pi M_H} \right)^{1/2}} \exp \left[\frac{E(n_H)}{kT} \right]. \quad (3.12)$$

С учетом условия (3.8) и (3.10) можно определить вероятность поступления в объем в единицу времени свободных атомов водорода $\left(\frac{1}{\tau^*} \right)$ и вероятность ухода этих атомов из объема $\left(\frac{1}{\tau^-} \right)$, вследствие присоединения к углеводородным радикалам в процессе столкновений. Скорость поступления в объем свободных атомов водорода W_H^+ характеризуется величиной $\left(\frac{1}{\tau^*} \right)$, скорость их убыли W_H^- характеризуется величиной $\left(\frac{1}{\tau^-} \right)$.

На основании молекулярно-кинетической теории газов можно записать формулу для выражения скорости поступления атомов водорода в объем:

$$W_H^+ = \frac{1}{\Delta} \cdot \left(\frac{kT}{2\pi M_H} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[- \frac{E(n_H)}{kT} \right], \quad (3.13)$$

а скорость убыли атомов водорода из объема:

$$W_H^- = N_H p \cdot \left(\frac{kT}{2\pi M_H} \frac{M_p + M_H}{M_p} \right)^{1/2} \cdot \pi (r_p + r_H)^2. \quad (3.14)$$

Анализ формул (3.13) и (3.14) позволяет сделать вывод, что скорости W_H^+ и W_H^- зависят от температуры T . Для выполнения равенства

$$W_H^+ = W_H^- \quad (3.15)$$

необходимо найти температуру T , равную T^* , при которой скорость посту-

пления в объем свободных атомов водорода становится равной скорости их убывания из объема. Температура T^* , таким образом, будет являться критической температурой процесса дегидрогенизации углеводородов при окислении метана, поскольку именно при этой температуре будет выполняться равенство (3.15). На этом основании можно записать следующим образом:

$$N_H p \cdot \left(\frac{kT}{2\pi M_H} \cdot \frac{M_p + M_H}{M_p} \right)^{1/2} \cdot \pi (r_p + r_H)^2 = \\ = \frac{1}{\Delta} \cdot \left(\frac{kT}{2\pi M_H} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[- \frac{E(n_H)}{kT} \right]. \quad (3.16)$$

В формулу (3.16) входит величина объемной суммарной концентрации атомов водорода N_H , формирующаяся соответственно в процессе отрыва одного, двух, трех и четырех атомов водорода от исходного углеводорода CH_4 . Если обозначить через $E(1)$ энергию активации процесса отрыва первого атома водорода, а через N_{1H} - соответственно объемную концентрацию свободных атомов водорода, то на основании (3.16) можно записать условия равновесия между радикалами CH_3 и свободными атомами водорода в следующем виде:

$$N_{1H} p \cdot \left(\frac{kT_1^*}{2\pi M_H} \cdot \frac{M_p + M_H}{M_p} \right)^{1/2} \cdot \pi (r_p + r_H)^2 = \\ = \frac{1}{\Delta} \cdot \left(\frac{kT}{2\pi M_H} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[- \frac{E(1)}{kT_1^*} \right]. \quad (3.17)$$

где T_1^* - критическая температура процесса дегидрогенизации для условий отрыва от молекулы CH_4 первого атома водорода H. При этой температуре устанавливается равновесие между количеством атомов водорода, приходящих в объем при разрыве связи C-H в молекуле CH_4 и количеством ато-

мов водорода, покидающих этот объем в результате присоединения к радикалам CH_3 в процессах столкновения с ними. Для условий отрыва n атомов водорода критическая температура процесса дегидрогенизации определяется выражением:

$$T^* = - \frac{1}{k} \cdot \frac{E(n_H)}{\ln \left[p \left(\frac{M_p + M_H}{M_p} \right)^{1/2} \cdot \pi (r_p + r_H)^2 \right]}. \quad (3.18)$$

Вследствие неопределенности газокинетических размеров радикалов в расчетах их можно принять равным диаметру молекул. Тогда значение величины $(M_H + M_p) / M_p$ может быть определено по первой стадии термического разложения метана. Энергия разрыва связи C-H для рассматриваемых условий приведена в формулах (2.14), (2.15), (2.16) и (2.17). При этом критические температуры процесса дегидрогенизации для последовательных стадий составляют:

$$T_{CH_4}^* = 1162K; T_{CH_3}^* = 968K; T_{CH_2}^* = 1458K; T_{CH}^* = 911K.$$

Высокая температура $T_{CH_2}^*$, необходимая для продолжения реакции (2.16), по существу лимитирует возможность образования атомарного углерода в газовом объеме. Если реальная температура $T < T_{CH_2}^*$, происходит разрыв цепи и накопление в объеме радикалов CH_2 . Возможность дальнейшего развития процесса определяется, таким образом, необходимостью достижения в газовом объеме $T > T_{CH_2}^*$. Для определения, как изменяется соотношение между величинами скорости поступления и убывания атомов водорода в объеме при отклонении температуры T от критической температуры процесса дегидрогенизации с учетом уравнений (3.13) и (3.14) можно записать следующее соотношение:

$$\frac{W_+(T)}{W_+(T^*)} = \sqrt{\frac{T}{T^*}} \frac{\exp\left[-\frac{E(n)}{kT}\right]}{\exp\left[-\frac{E(n)}{kT^*}\right]} \quad (3.19)$$

$$\text{и} \quad \frac{W_-(T)}{W_-(T^*)} = \sqrt{\frac{T}{T^*}} \quad (3.20)$$

$$\text{Обозначив } \Delta T = T - T^*, \quad (3.21)$$

$$\text{получаем} \quad \frac{W_+(T)}{W_+(T^*)} = \exp\left[\frac{E(n)}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T^*}\right] \quad (3.22)$$

Как видно из выражения (3.22), величина $\frac{W_+(T)}{W_+(T^*)}$ зависит от двух па-

раметров: соотношения $\frac{E(n)}{kT}$ и величины соотношения $\frac{\Delta T}{T^*}$. Величина kT в выражении (3.22) характеризует среднюю кинетическую энергию поступательного движения свободных атомов водорода $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$. В рассматриваемых нами условиях термического разложения углеводородов путем разрыва связей С-Н, энергия связи атомов водорода в углеводородных радикалах и молекуле CH_4 - $E(n)$ превышает величину средней кинетической энергии поступательного движения атома водорода $\bar{\epsilon}$. Поэтому

$$\frac{E(n)}{kT} > \frac{E(n)}{\bar{\epsilon}} > 1,0, \quad (3.23)$$

Следовательно, направление процесса (дегидрогенизация - гидрогенизация) целиком определяется знаком отношения $\Delta T/T^*$. При $\frac{\Delta T}{T^*} > 0$, т.е.

$$\text{при } T > T^* \text{ отношение: } \frac{W_+(T)}{W_+(T^*)} > 1,0. \quad (3.24)$$

Из этого следует, что в условиях, когда температура газа T немного превышает критическую температуру T^* , процесс дегидрогенизации доминирует над процессом гидрогенизации, вследствие чего концентрация свободных атомов водорода увеличивается. В случае, когда $T < T^*$:

$$\frac{W_+(T)}{W_+(T^*)} < 1,0, \quad (3.25)$$

то процесс гидрогенизации преобладает над процессом дегидрогенизации, вследствие чего концентрация свободных атомов водорода уменьшается. Наиболее благоприятные условия образования свободного углерода достигаются на такой стадии процесса, когда от исходной молекулы углеводорода CH_4 отщепляются в результате энергетического разрыва связей С-Н все четыре атома водорода. Но чем меньше время, называемое временем индукции $\tau_{\text{инд}}$ за которое происходит эта стадия, тем больше может образоваться свободного атомарного углерода.

3.2. Определение параметра сажеобразования и основных показателей углеродных комплексов при горении МВС в цилиндре газодизеля

Как было рассмотрено выше в главе 3.1 критические температуры T_c^* процесса дегидрогенизации молекул метана и его радикалов, регулируют поступление в объем цилиндра свободных атомов водорода H при сгорании МВС в цилиндре газодизеля. В результате разрыва связей С-Н в радикале CH (последняя стадия) в объем цилиндра поступают свободные атомы углерода, являющиеся ядрами-зародышами сажевых частиц. Для выбранной схемы отрыва атомов водорода от молекулы метана CH_4 , развитие

указанного процесса определяется вероятностями $W_{(4,1)}$, $W_{(3,1)}$, $W_{(2,-1)}$, $W_{(1,-1)}$, последовательного разрыва связей С-Н. Концентрации образующихся таким образом свободных атомов водорода пропорциональны концентрациям исходных соединений N_{CH_4} , N_{CH_3} , N_{CH_2} , N_{CH} .

Следовательно, можно записать для каждого этапа концентрацию свободных атомов водорода:

$$N_{H_{(4-1)}} = N_{CH_4} \cdot W_{(4,1)}^* = \frac{N_{CH_4}}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{(4,1)}}{kT}\right], \quad (3.26)$$

$$N_{H_{(3-1)}} = N_{CH_3} \cdot W_{(3,1)}^* = \frac{N_{CH_3}}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{(3,1)}}{kT}\right], \quad (3.27)$$

$$N_{H_{(2-1)}} = \frac{N_{CH_2}}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{(2,1)}}{kT}\right], \quad (3.28)$$

$$N_{H_{(1-1)}} = \frac{N_{CH}}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{(1,1)}}{kT}\right], \quad (3.29)$$

где τ_0 - период собственных колебаний атома водорода в углеводородном радикале. Суммарная объемная концентрация поступивших в объем свободных атомов водорода будет равна:

$$N_H = \frac{1}{\tau_0} \sum_{n=1}^4 N_{CH_n} \exp\left[-\frac{E_{n,1}}{kT}\right]. \quad (3.30)$$

По отношению $\frac{N_H}{N_{CH_4}}$ определяется доля молекул метана, подвергшихся полной дегадрогенизации. Для расчета N_H необходимо определить равновесные концентрации в газовом объеме радикалов CH_3 , CH_2 , CH . Для этого запишем соответствующие кинетические уравнения:

$$\frac{d}{dt}(N_{CH_3}) = W_{CH_3}^* - W_{CH_3}^- = \frac{1}{\tau_{(3-1)}} N_{CH_4} - \frac{1}{\tau_{(1-1)}} N_{CH_3}, \quad (3.31)$$

$$\frac{d}{dt}(N_{CH_2}) = W_{CH_2}^* - W_{CH_2}^- = \frac{1}{\tau_{(2-1)}} N_{CH_3} - \frac{1}{\tau_{(2-1)}} N_{CH_2}, \quad (3.32)$$

$$\frac{d}{dt}(N_{CH}) = W_{CH}^* - W_{CH}^- = \frac{1}{\tau_{(2-1)}} N_{CH_2} - \frac{1}{\tau_{(1-1)}} N_{CH}. \quad (3.33)$$

Кинетические уравнения вида:

$$\frac{d}{dt}(N_C) = W_C^* - W_C^- = \frac{1}{\tau_{(0-1)}} N_{CH} - \frac{1}{\tau_{(0-1)}} N_C \quad (3.34)$$

определяет равновесную концентрацию в газовом объеме свободных атомов углерода. А величина $\tau_{(0-1)} = \tau_0^*$ представляет собой среднее время свободного пробега атомов углерода. Если принять, что вероятность появления в газовом объеме каждого последующего радикала не зависит от вероятностей появления предшествующих им радикалов, из уравнений (3.31), (3.32), (3.33) можно определить равновесные концентрации всех промежуточных радикалов и в конечном итоге атомов свободного углерода:

для радикалов CH_3 при $W_{CH_3}^* = W_{CH_3}^-$:

$$N_{CH_3} = N_{CH_4} \frac{\tau_{(3-1)}}{\tau_{(4-1)}}; \quad (3.35)$$

для радикалов CH_2 при $W_{CH_2}^* = W_{CH_2}^-$:

$$N_{CH_2} = N_{CH_3} \frac{\tau_{(2-1)}}{\tau_{(3-1)}} = N_{CH_4} \frac{\tau_{(0-1)} \tau_{(2-1)}}{\tau_{(4-1)} \tau_{(3-1)}}; \quad (3.36)$$

для радикалов CH при $W_{CH}^* = W_{CH}^-$:

$$N_{CH} = N_{CH_2} \frac{\tau_{(1-1)}}{\tau_{(2-1)}} = N_{CH_4} \frac{\tau_{(0-1)} \tau_{(2-1)} \tau_{(1-1)}}{\tau_{(4-1)} \tau_{(3-1)} \tau_{(2-1)}}; \quad (3.37)$$

для свободных атомов углерода при $W_C^* = W_C^-$:

$$N_C = N_{CH} \frac{\tau_{(0-1)}^+}{\tau_{(1-1)}^+} = N_{CH_4} \frac{\tau_{(0-1)}^+ \tau_{(2-1)}^+ \tau_{(1-1)}^+ \tau_{(0-1)}^+}{\tau_{(4-1)}^+ \tau_{(3-1)}^+ \tau_{(2-1)}^+ \tau_{(1-1)}^+} \quad (3.38)$$

Полученное выражение (3.38) связывает объемную равновесную концентрацию N_C свободных атомов углерода с концентрацией молекул метана N_{CH_4} и соответствующими средними временами отрыва и средними временами свободного пробега углеводородных радикалов. В числителе здесь стоит произведение средних величин времени свободного пробега углеводородных радикалов и атомов углерода:

$$\tau_{(0-1)}^- = \tau_{CH_3}^-; \tau_{(2-1)}^- = \tau_{CH_2}^-; \tau_{(1-1)}^- = \tau_{CH}^-; \tau_{(0-1)}^+ = \tau_C^+$$

а в знаменателе стоит произведение средних величин времени отрыва атомов водорода от молекулы CH_4 и промежуточных углеводородных радикалов:

$$\tau_{(4-1)}^+ = \tau_{CH_4}^+; \tau_{(3-1)}^+ = \tau_{CH_3}^+; \tau_{(2-1)}^+ = \tau_{CH_2}^+; \tau_{(1-1)}^+ = \tau_{CH}^+$$

С учетом изложенного выражение (3.38) можно преобразовать в следующее выражение:

$$N_C = A \frac{\tau_C^-}{\tau_{CH_4}^+} \cdot N_{CH_4}, \quad (3.39)$$

$$A = \frac{\tau_{CH_3}^- \tau_{CH_2}^- \tau_{CH}^-}{\tau_{CH_3}^+ \tau_{CH_2}^+ \tau_{CH}^+} \quad (3.40)$$

Как уже указывалось, величины $\frac{1}{\tau_{CH_3}^-}$; $\frac{1}{\tau_{CH_2}^-}$; $\frac{1}{\tau_{CH}^-}$ представляют собой вероятности гибели соответствующих углеводородных радикалов в результате присоединения к ним атомов водорода. Их произведение

$$\frac{1}{\tau_{CH_3}^-} = \frac{1}{\tau_{CH_3}^-} \cdot \frac{1}{\tau_{CH_2}^-} \cdot \frac{1}{\tau_{CH}^-} \quad (3.41)$$

характеризует при этом вероятность гибели углеводородных радикалов и предопределяет обрыв процесса сажеобразования.

Величины $\frac{1}{\tau_{CH_3}^+}$; $\frac{1}{\tau_{CH_2}^+}$; $\frac{1}{\tau_{CH}^+}$ представляют собой вероятность

образования соответствующих углеводородных радикалов. Их произведение

$$\frac{1}{\tau_{CH_3}^+} = \frac{1}{\tau_{CH_3}^+} \cdot \frac{1}{\tau_{CH_2}^+} \cdot \frac{1}{\tau_{CH}^+} \quad (3.42)$$

характеризует вероятность зарождения углеводородных радикалов и определяет развитие процесса сажеобразования в объеме МВС в цилиндре газодизеля, а параметр

$$A = \frac{Y}{Y_{\tau}} = \left(\frac{\tau^-}{\tau^+} \right)_{CH_3} \left(\frac{\tau^-}{\tau^+} \right)_{CH_2} \left(\frac{\tau^-}{\tau^+} \right)_{CH} \quad (3.43)$$

является параметром сажеобразования A . Он характеризует соотношение между вероятностями развития и обрыва процесса сажеобразования на его начальных стадиях. Чем выше величина A , тем более вероятным и интенсивным будет процесс сажеобразования, чем меньше величина A , тем менее эффективным будет этот процесс.

С точки зрения горения МВС в цилиндре газодизеля в характерной для генерации сажи зоне, интерес представляют неравновесные процессы, протекающие при условии, когда скорости зарождения и гибели свободного атомарного углерода не равны друг другу. Для таких условий величины $\tau_{CH_4}^+$; $\tau_{CH_3}^+$; $\tau_{CH_2}^+$; τ_{CH}^+ и τ_C^+ можно рассматривать как соответствующие времена релаксации. Время релаксации τ_C^+ для

свободного атомарного углерода характеризует то время, за которое находящиеся в равновесном состоянии атомы углерода переходят в другое равновесное состояние, но связанное. Время релаксации определяет время жизни свободных атомов углерода. Если время релаксации τ_C для атомарного углерода будет велико по сравнению с временами релаксации промежуточных углеводородных радикалов, то процесс сажеобразования можно считать, как квазиравновесный. Это предполагает, что все промежуточные неравновесные углеводородные радикалы быстро приходят в равновесное состояние и неравновесность необходимо учитывать на стадии разрушения радикала CH_4 , т.е. на стадии образования свободного атомарного углерода. Если время релаксации τ_C мало, по сравнению с временами релаксации углеводородных радикалов, все промежуточные стадии процесса дегидрогенизации являются неравновесными и для их описания необходимо учитывать соответствующие времена релаксации. Это означает, что при интегрировании приведенных выше кинетических уравнений необходимо учитывать, что $W^+ \neq W^-$.

На основании уравнений (3.31) для радикала CH_3 можно записать:

$$\frac{d}{d\tau}(N_{CH_3}) = W_{CH_3}^+ - \frac{N_{CH_3}}{\tau_{CH_3}} \quad (3.44)$$

или

$$\frac{d \cdot \left(W_{CH_3}^+ - \frac{N_{CH_3}}{\tau_{CH_3}} \right)}{\left(W_{CH_3}^+ - \frac{N_{CH_3}}{\tau_{CH_3}} \right)} = -\frac{1}{\tau_{CH_3}} \cdot d\tau. \quad (3.45)$$

Выполнив интегрирование, получим для начального условия

$$N_{CH_3}(\tau=0) = 0;$$

$$N_{CH_3} = W_{CH_3}^+ \cdot \tau_{CH_3} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{CH_3}}\right) \right]. \quad (3.46)$$

Данная зависимость определяет характер изменения во времени объемной концентрации углеводородного радикала CH_3 . Как и предполагалось, в условиях, когда время релаксации $\tau_{CH_3}^-$ мало, объемная концентрация радикалов CH_3 стремится к своему равновесному значению $N_{CH_3}^0$:

$$N_{CH_3} = W_{CH_3}^+ \cdot \tau_{CH_3}^- = N_{CH_3}^0. \quad (3.47)$$

При определении концентрации радикалов CH_3 скорость их образования $W_{CH_3}^+$ была принята постоянной, поскольку число образующихся в единицу времени указанных углеводородных радикалов пропорционально неизменной во времени заданной концентрации в объеме молекулы метана N_{CH_4} . Теперь можно определить объемную концентрацию N_{CH_2} радикалов CH_2 . Для радикала CH_2 на основании уравнения (3.32) можно записать:

$$\frac{d}{d\tau}(N_{CH_2}) = W_{CH_2}^+ - \frac{N_{CH_2}}{\tau_{CH_2}} \quad (3.48)$$

и учитывая, что в рассматриваемых условиях:

$$W_{CH_2}^+ = \frac{N_{CH_3}}{\tau_{CH_3}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{CH_2}}\right) \right], \quad (3.49)$$

поскольку скорость образования $W_{CH_2}^+$ зависит в свою очередь от изме-

являющейся во времени концентрация N_{CH_3} радикалов CH_3 , можно прийти к уравнению для определения концентрации радикала CH_2 :

$$\frac{d}{dt}(N_{CH_2}) = \frac{N_{CH_2}^0}{\tau_{CH_2}^*} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{CH_2}^*}\right) \right] - \frac{N_{CH_2}}{\tau_{CH_2}} \quad (3.50)$$

где: $N_{CH_2}^0$ - равновесная концентрация радикалов CH_2 в газовом объеме. Для рассматриваемых условий малого времени релаксации $\tau_{CH_2}^* \ll \tau$ величина $W_{CH_2}^*$, как и следовало ожидать стремится к своему равновесному значению:

$$W_{CH_2}^* \left| \left(\frac{\tau}{\tau_{CH_2}^*} \right) \rightarrow \infty \right. = W_{CH_2}^0 = \frac{N_{CH_2}^0}{\tau_{CH_2}} \quad (3.51)$$

Интегрируя выражение (3.50) можно определить объемную концентрацию в газовом объеме радикалов CH_2 :

$$N_{CH_2} = N_{CH_2}^0 \frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_2}}\right) \right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{CH_2}^*}\right) \right] \quad (3.52)$$

Аналогично найдем объемную концентрацию углеводородных радикалов CH :

$$N_{CH} = N_{CH_3}^0 \frac{\tau_{CH_2}^* \tau_{CH}^*}{\tau_{CH_2}^* \tau_{CH_2}^*} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_2}^*}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_2}^*}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{CH}^*}\right) \right] \quad (3.53)$$

Величина $N_{CH_2}^0$ связана с исходной концентрацией молекул CH_4 зависимостью:

$$N_{CH_2}^0 = N_{CH_4} \frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_4}^*} \quad (3.54)$$

С учетом зависимости (3.54) и обозначив через

$$Z = \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_2}^*}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_{CH_2}^*}{\tau_{CH_2}^*}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{CH}^*}\right) \right]$$

можно выражение (3.53) записать следующим образом:

$$N_{CH} = \frac{\tau_{CH}^*}{\tau_{CH_4}^*} A Z N_{CH_4} \quad (3.55)$$

Равенство (3.55) определяет объемную концентрацию N_{CH} радикалов CH , непосредственно из которых переходит в газовой объем свободные атомы углерода в результате энергетического разрыва связи C-H. Это равенство является исходным при расчетах концентрации в газовом объеме атомов свободного углерода N_C . Скорость образования свободных атомов углерода при этом будет определяться зависимостью:

$$W_C^* = A Z \frac{N_{CH_4}}{\tau_{CH_4}^*} \quad (3.56)$$

По принятой схеме термического превращения метана (см. рис. 2.2) за

промежутков времени $\tau_{(i-1)}^+$ в систему добавляется по одному свободному атому углерода, т.е. за промежутков времени $\tau_{(i-1)}^+$ должна осуществляться вся цепочка процессов образования одного радикала CH_n из молекулы CH_4 .

Взаимодействия свободных атомов углерода C и углеродных комплексов C_m с молекулами CH_4 и углеводородными радикалами протекает по зависимости 2.18, а свободных атомов C между собой, углеродных комплексов между собой и с углеродом — по зависимости 2.19. Очевидно, что эти зависимости играют основную роль в процессе полимеризации атомарного углерода.

При рассмотрении вопроса об изменении массы M_m произвольного углеродного комплекса C_m , состоящего из m атомов углерода необходимо учитывать следующее. Изменение массы происходит в результате двух противоположно направленных процессов. При столкновении комплекса C_m с углеводородными ассоциациями CH_n процесс изменения массы протекает по схеме 2.18. При столкновении между углеродными комплексами C_p — по схеме 2.19. Первый процесс связан с увеличением массы комплекса вследствие присоединения к нему атомов углерода при столкновении комплекса с ассоциациями CH_n и другими углеродными комплексами, второй — с уменьшением массы комплекса C_m , которое происходит вследствие того, что часть атомов углерода, обладающих энергиями, превышающими энергию связи атомов C в комплексе C_m , может покидать этот комплекс в результате теплового движения.

Следовательно, изменение массы M_m углеродного комплекса представляет собой непрерывный динамический процесс, определяющийся температурой системы и описывается уравнением вида:

$$\frac{dM_m}{dt} = U_m^+ - U_m^- \quad (3.57)$$

где: U_m^+ — скорость увеличения массы углеродного комплекса C_m вследствие присоединения к нему атомов углерода; U_m^- — скорость уменьшения массы комплекса в результате выхода из него атомов углерода. В соответствии с кинетической теорией газов величина U_m^+ зависит от объемной концентрации N_{CH_n} ассоциаций CH_n , объемной концентрации N_{C_p} комплексов C_p , а также эффективных сечений столкновений σ_{CH_n} , σ_{C_p} и средних относительных скоростей движения \bar{V}_{CH_n} и \bar{V}_{C_p} :

$$U_m^+ = \sum_{n=1}^4 N_{CH_n} \sigma_{CH_n} \bar{V}_{CH_n} + \sum_p N_{C_p} \sigma_{C_p} \bar{V}_{C_p} \quad (3.58)$$

где:

$$\sigma_{CH_n} = \pi(r_{C_m} + r_{CH_n})^2; \quad (3.59)$$

$$\sigma_{C_p} = \pi(r_{C_m} + r_{C_p})^2. \quad (3.60)$$

Под относительными скоростями \bar{V}_{CH_n} и \bar{V}_{C_p} понимаются скорости теплового движения ассоциаций CH_n и комплексов C_p относительно комплекса C_m . Величины этих скоростей равны:

$$\bar{V}_{CH_n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{\mu_{CH_n}} \right)^{1/2} \quad (3.61)$$

$$\bar{V}_{C_p} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{\mu_{C_p}} \right)^{1/2} \quad (3.62)$$

где:

$$\mu_{CH_n} = \frac{M_m M_{CH_n}}{M_m + M_{CH_n}}, \quad (3.63)$$

$$\mu_{C_n} = \frac{M_m M_{C_n}}{M_m + M_{C_n}}, \quad (3.64)$$

где: M_{CH_n} и M_{C_n} соответственно, массы углеводородных ассоциаций CH_n и углеродных комплексов C_n . Учитывая, что $M_m \gg M_{CH_4}$, $r_{C_m} \gg r_{CH_4}$, выражение для скорости роста массы углеродного комплекса C_m в зависимости от температуры T можно записать в виде:

$$U_m^+ = 4\pi r_{C_m}^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi M_{CH_4}}} \cdot N_{CH_n}. \quad (3.65)$$

В то же время U_m^- зависит от температуры и в соответствии с кинетической теорией жидкости является мерой скорости испарения атомов углерода с поверхности $\pi \cdot r_{C_m}^2$ углеродного комплекса C_m :

$$U_m^- = N_m \sqrt{\frac{kT}{2\pi M_C}} 4\pi r_{C_m}^2 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (3.66)$$

где: N_m - объемная концентрация атомов углерода в комплексе C_m ; E_m - энергия связи атома углерода на поверхности комплекса C_m .

После упрощений выражение (3.66) запишем:

$$U_m^- = \frac{\rho_C}{m_C} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M_C}} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \cdot 4\pi \cdot r_{C_m}^2. \quad (3.67)$$

Скорость испарения U_m^- является функцией соотношения между энергией E_m связи атомов углерода C в углеродном комплексе и

величиной kT . При $kT \ll E_m$ величина U_m^- мала и испарением атомов можно пренебречь. По мере увеличения T скорость испарения существенно возрастает.

Поэтому можно записать:

$$\frac{dM_m}{d\tau} = 4\pi \cdot r_{C_m}^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi M_{CH_4}}} \cdot N_{CH_4} \left[1 - \frac{\rho_C}{m_C} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \right]. \quad (3.68)$$

Уравнение (3.68) определяет изменение во времени массы одного углеродного комплекса C_m . Умножив это выражение на число углеродных комплексов C_m в единице объема, можно определить изменение во времени массовой концентрации углеродных комплексов C_m .

Поскольку процесс образования атомарного углерода происходит по выбранной ранее схеме, время индукции для процесса сажеобразования в МВС среде газодизеля можно определить как сумму времен отщепления каждого атома водорода:

$$\tau_{ind} = \tau_0 \sum_{n=1}^4 \exp\left[\frac{E_n}{kT}\right], \quad (3.69)$$

где: τ_0 - период собственных колебаний атомов водорода в углеводородных ассоциациях. В случае отсутствия коагуляции суммарное число образовавшихся сажевых частиц будет равно числу ядер-зародышей, образовавшихся в период индукции. Для равновесных условий время индукции составляет $8,45 \cdot 10^{-6}$ с, что по порядку совпадает с представленными в литературе [60, 78]. Время индукции тесно связано с временем пребывания молекул углеводорода в зоне термического разложения метана в МВС газодизеля в соответствующих локальных температурных полях в турбулентном потоке и определенными местными концентрациями окислителя. Таким образом, время индукции связано с протеканием турбулентного обмена в факеле и его аэродинамической микроструктурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетманец Г.В., Лиханов В.А. Социально-экологические проблемы автомобильного транспорта. - М.: Аспод, 1993. -340 с.
2. Лиханов В.А., Сайкин А.М. Снижение токсичности автодвигателей дизелей. - М.: Агропромиздат, 1991. -208 с.
3. Лиханов В.А., Сайкин А.М. Снижение токсичности автодвигателей дизелей. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Колос, 1994. -224 с.
4. Званов В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. - М.: Машиностроение, 1973. -199 с.
5. Смайлс В.И. Малотоксичные дизели. - Л.: Машиностроение, 1972. -186 с.
6. Жегалин О.И., Сайкин А.М., Френкель А.И. Методы снижения токсичности отработавших газов тракторных дизелей. - М.: ЦНИИЭИТракторостроения, 1976. -30 с.
7. Кратко А.П., Филиппович Т.Р. Перспективы автомобильных газодизелей // Автомобильная промышленность.-1994.-№2.-С.9-10.
8. Гузев С.А. Сжатый газ как моторное топливо // Автомобильная промышленность.-1995.-№2.-С.28-30.
9. Кутнев В.Ф., Свиридов Ю.Б. Экологические проблемы автомобильного двигателя и путь оптимального решения их // Двигателестроение.-1990.-С.55-62.
10. Свиридов Ю.Б., Тихонов Ю.В. Проблемы смесеобразования и сгорания в двигателях с внешним смесеобразованием // Двигателестроение.-1988.-№10.-С.6-8.
11. Свиридов Ю.Б., Дроздовская Л.Ю. Новый способ высокоэффективного теплоотвода к текущим жидким топливам многофазного состава (моторным топливам) // Двигателестроение.-1987.-№10.-С.3-7.
12. Свиридов Ю.Б., Скворцов В.А. Гомогенизация топливовоздушной смеси - основа прогресса ДВС // Двигателестроение.-1982.-№1.-С.3-7.
13. Свиридов Ю.Б., Скворцов В.А. Гомогенизация топливовоздушной смеси - основа прогресса ДВС (продолжение) // Двигателестроение.-1982.-№2.-С.3-6.
14. Свиридов Ю.Б. Смесеобразование и сгорание в дизелях. Л.:Машиностроение, 1972.-224 с.
15. Свиридов Ю.Б., Малаянский Л.В., Вихерт М.М. Топливо и топливоподача автодвигателей дизелей. - Л.:Машиностроение, 1979.-248 с.
16. Калужин С.А., Романов С.А., Свиридов Ю.Б. Экспериментальное исследование скоростей движения жидкой и газообразной фаз в дизельном факеле // Двигателестроение.-1980.-№7.-С.5-8.
17. Калужин С.А., Романов С.А., Свиридов Ю.Б. Распределение жидкой фазы топлива в объеме дизельного факела // Двигателестроение.-1980.-№8.-С.6-8.

18. Файнлейб Б.Н. Топливная аппаратура автодвигателей дизелей: Справочник. - 2-е изд., перераб. и доп. - Л.:Машиностроение, 1990.-352 с.
19. Кукошкин В.Л., Романов С.А., Свиридов Ю.Б. Экспериментальное определение оптических свойств струй распыленного топлива при дизельном впрыске // Двигателестроение.-1984.-№12.-С.12-15.
20. Подача и распыливание топлива в дизелях/И.В.Астахов, В.И.Трусов, А.С.Хачян и др. - М.:Машиностроение, 1972.- 367 с.
21. Лышевский А.С. Системы питания дизелей.- М.:Машиностроение,1981.-215 с.
22. Кутнов В.А. Впрыск топлива в дизелях.- М.:Машиностроение,1981.-118 с.
23. Вихерт М.М., Мазинг М.В. Топливная аппаратура автомобильных дизелей. - М.:Машиностроение, 1978.-176 с.
24. Балакин В.И., Еремеев А.Ф., Семенов Б.Н. Топливная аппаратура быстроходных дизелей. - Л.:Машиностроение,1967-298 с.
25. Русинов Р.В. Топливная аппаратура судовых дизелей.- Л.:Сулоостроение,1971.-224 с.
26. Свиридов Ю.Б. Принципы построения обобщенной теории сгорания в дизелях // Двигателестроение.-1980.-№9.-С.21-23.
27. Свиридов Ю.Б. Принципы построения обобщенной теории сгорания в дизелях // Двигателестроение.-1980.-№11.-С.10-15.
28. Разлейцев Н.Ф. Моделирование и оптимизация процесса сгорания в дизелях. - Харьков: Высшая школа, 1980.-169 с.
29. Свиридов Ю.Б., Гришшин А.З., Романов С.А. О расчете испаряющегося дизельного факела // Тр.ДНИТА.-1977.-Вып.69.-С.3-12.
30. Файнлейб Б.Н., Баран В.И. Повышение эффективности смесеобразования в дизелях путем воздействия на динамику распыленной струи топлива // Двигателестроение.-1986.-№9.-С.8-12.
31. Семенов Н.Н. Цепные реакции. - Л.:ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934. -555 с.
32. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. - М.:Знание, 1969.-95 с.
33. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. - М.:Изд-во АН СССР, 1958.-685 с.
34. Кондратьев В.Н. Свободные радикалы - активная форма вещества.- М.:Изд-во АН СССР, 1960.- 54 с.
35. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.- М.:Наука,1974.-558 с.
36. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах.- М.:Изд-во АН СССР, 1960.-427 с.
37. Милов Р.В. Механизм воспламенения низкооктановых дизельных топлив // Автомобильная промышленность.-1994.-№10.-С.11-14.
38. Прошкин В.И. О химических превращениях в углеводородных то-

- пливах при сгорании в дизелях // *Двигателестроение*. - 1990. - №2. - С. 58-59.
39. Горак В.В. Расчет цикла ДВС на основе химической кинетики // *Двигателестроение*. - 1990. - №4. - С. 14-16.
40. Красовский О.Г., Матвеев В.В. Численное моделирование рабочего процесса дизелей, газовых двигателей и газодизелей // *Двигателестроение*. - 1990. - №11. - С. 11-13.
41. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 496 с.
42. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. - М.: Химия, 1977. - 320 с.
43. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. - М.: Наука, 1971. - 272 с.
44. Гаврилов Б.Г. Химия предпламенных процессов в двигателях. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. - 190 с.
45. Магариз Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. - М.: Химия, 1970. - 224 с.
46. Лушта А.И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций. - М.: Машиностроение, 1981. - 240 с.
47. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1974. - 400 с.
48. Соляков В.К. Введение в химическую термодинамику. - М.: Химия, 1974. - 223 с.
49. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1976. - 256 с.
50. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. - М.: Химия, 1975. - 584 с.
51. Михеев В.П., Медников Ю.П. Сжигание природного газа. - Л.: Недра, 1975. - 391 с.
52. Вулмс Л.А., Ершин Ш.А., Ярин Л.П. Основы теории газового факела. - Л.: Энергия, 1968. - 204 с.
53. Сжигание горючих газов в топочных устройствах / Н.В. Лавров, В.М. Попов, Л.И. Истомин, А.К. Шубников. - Л.: Энергия, 1966. - 269 с.
54. Друскин Л.И. Использование газа в котлах и технологических установках. - М.: Недра, 1973. - 262 с.
55. Михеев В.П. Сжигание природного газа в промышленных установках. - Л.: Гостотехиздат, 1962. - 232 с.
56. Михеев В.П. Газовое топливо и его сжигание. - Л.: Недра, 1966. - 327 с.
57. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. - М.: Физматлит, 1960. - 715 с.
58. Гиневский А.С. Теория турбулентных струй и следов. - М.: Наука, 1969. - 222 с.
59. Основы практической теории горения / В.В. Померанцев,

- К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др.; Под ред. В.В. Померанцева. - Л.: Энергоатомиздат, 1986. - 312 с.
60. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. - М.: Химия, 1987. - 240 с.
61. Брозе Д.Д. Сгорание в поршневых двигателях. - М.: Машиностроение, - 1969. - 247 с.
62. Ивалченко Н.Н., Семенов Б.Н., Соколов В.С. Рабочий процесс дизелей с камерой в поршне. - Л.: Машиностроение, 1972. - 228 с.
63. Иост В. Взрывы и горение в газах. - М.: Изд-во иностр. лит., 1952. - 668 с.
64. Мелькумов Т.А. Теория быстрогоходного двигателя с воспламенением от сжатия. - М.: Оборонгиз, 1953. - 407 с.
65. Петриченко Р.М., Опоновский В.В. Рабочие процессы поршневых машин. - М.: Машиностроение, 1972. - 167 с.
66. Рикардо Г.Р. Быстроходные двигатели внутреннего сгорания. - М.: Машиз, 1960. - 409 с.
67. Вильямс Ф.А. Теория горения. - М.: Наука, 1971. - 615 с.
68. Иевлев В.М. Турбулентное движение высокотемпературных сплошных сред. - М.: Наука, 1975. - 256 с.
69. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. - М.: Изд-во АН СССР, 1958. - 688 с.
70. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. - М.: Наука, 1970. - 352 с.
71. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1967. - 492 с.
72. Хинше И.О. Турбулентность. - М.: Академиздат, 1963. - 680 с.
73. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения. - М.: Академиздат, 1963. - 255 с.
74. Щетинов Е.С. Физика горения газов. - М.: Наука, 1965. - 291 с.
75. Истратов А.Г., Либрович В.Б. Устойчивость пламени. - М.: Академиздат, 1966. - 208 с.
76. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махилидзе. - М.: Наука, 1980. - 478 с.
77. Хитрин Л.И. Физика горения и взрыва. - М.: Изд-во МГУ, 1957. - 576 с.
78. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. - М.: Химия, 1980. - 241 с.
79. Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев В.М. Методы исследования процессов горения и детонации. - М.: Наука, 1969. - 296 с.
80. Бенсон С. Термохимическая кинетика: Пер. с англ. / Под ред. Н.С. Еникколопяна. - М.: Мир, 1971. - 308 с.
81. Льюис Б., Элизе Г. Горение, пламя и взрывы в газах: Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Кондратьева. - М.: Мир, 1968. - 592 с.
82. Гейдон А.Г., Вольфгард Х.Г. Пламя, его структура, излучение и

температура. - М.: Металлургия, 1959. - 333 с.

83. Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени: Пер. с англ. / Ред. Н.А. Чигир. - М.: Машиностроение, 1981. - 407 с.

84. Сполдинг Д.Б. Горение и массообмен: Пер. с англ. - М.: Машиностроение, 1985. - 240 с.

85. Кузьмин В.А., Лиханов В.А. Феноменология смесеобразования в топливном факеле, впрыскиваемом в металловоздушную среду цилиндра газодизеля // Региональн. науч.-техн. конф. Наука-производство-технология-экология: Сб. материалов. - Киров, 1998. - Т.2. - С.138-140.

86. Кузьмин В.А., Лиханов В.А. Феноменология воспламенения металловоздушной среды в цилиндре газодизеля // Региональн. науч.-техн. конф. Наука - производство - технология - экология: Сб. материалов. - Киров, 1998. - Т.2. - С.140-141.

87. Кумган С. Горение. - М.: Химия, 1979. - 255 с.

88. Фристром Р.М., Вестенберг А.А. Структура пламени: Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1969. - 363 с.

89. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. - М.: Наука, 1981. - 321 с.

90. Тюльпанов Р.С., Михальчук С.А. Влияние параметров потока на образование окислов азота в диффузионных тубулятивных пламенах метана // Физика горения и взрыва. - 1984. - №5. - С.50-55.

91. Сравнительные кинетические расчеты турбулентного горения воздушных смесей водорода и метана / В.Я. Басевич, В.П. Володин, С.М. Когарко, Н.И. Перегулов // Физика горения и взрыва. - 1986. - №3. - С.44-50.

92. Kono Seiko, Nagao Akihito, Motooka Hiroaki. Prediction of in-cylinder flow and spray formation effects on combustion in direct injection diesel engines // SAE Techn. Pap. Ser. - 1985. - №850108. - 12 p.

93. Najt Paul M., Foster Favid E. Compression-ignited homogeneous charge combustion // SAE Techn. Pap. Ser. - 1983. - №830264. - 16 p.

94. Hoche A. Rechnerische und experimentelle Untersuchung von Elementen der Jense-Vorgänge im Dieselmotor // KFT. - 1988. - №11. - S. 332-335.

95. Few P.C., Newen H.A. Dual fuel combustion in a turbocharged diesel engine // SAE Techn. Pap. Ser. - 1987. - №871671. - 5 p.

96. Karin G.A., Amoozegar N. Determination of the performance of a dual fuel diesel engine with the addition of various liquid fuels to the intake charge // SAE Techn. Pap. Ser. - 1983. - №830265. - 9 p.

97. Arcoumanis C., Whitelaw J.H. Fluid mechanics of internal combustion engines - a review // ATA - Ingegneria automotoristica. - 1988. - №5. - S. 354-372.

98. Reichel Stefan, Pischinger Franz, Lepperhoff Gerhard. Influence on particles in diluted diesel engine exhaust gas // SAE Techn. Pap. Ser. - 1983. - №831333. - 14 p.

99. Alkidas A.C., Cole R.M. Gaseous and Particulate Emissions from a single-Cylinder Divided - Chamber Diesel Engine // SAE Techn. Pap. Ser. - 1983. - №831288. - 13 p.

100. Weriberger Peter, Cartellieri Wolfgang. Fuel injection and combustion phenomena in a high speed DI diesel engine observed by means of endoscopic high speed photography // SAE Techn. Pap. Ser. - 1987. - №870097. - 12 p.

101. Иванов К.И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. - М.: Гостоптехиздат, 1949. - 192 с.

102. Гейдон А. Спектроскопия и теория горения: Пер. с англ. - М.: Издательство, 1950. - 308 с.

103. Алемасов В.Е., Дрегалли А.Ф., Тишина А.П. Теория ракетных двигателей. - М.: Машиностроение, 1980. - 531 с.

104. Вулкс Л.А. Тепловые режимы горения. - М.: Госэнергоиздат, 1954. - 288 с.

105. Натанзон М.С. Неустойчивость горения. - М.: Машиностроение, 1986. - 248 с.

106. Маркштейн Дж. Г. Нестационарное распространение пламени: Пер. с англ. - М.: Мир, 1968. - 438 с.

107. Пытакар С., Сполдинг Д. Тепло и массообмен в пограничных слоях. - М.: Энергия, 1971. - 125 с.

108. Себеси Н., Бредшоу П. Конвективный теплообмен. - М.: Мир, 1987. - 590 с.

109. Пытакар С.В. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 320 с.

110. Дубровин Н.Ф. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. - М.: Госэнергоиздат, 1962. - 253 с.

111. Лаутон Д., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. - М.: Энергия, 1976. - 246 с.

112. Гэршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. - М.: Издательство, 1961. - 929 с.

113. Бретшнайдер С.Т. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. - М.-Л.: Химия, 1966. - 535 с.

114. Рид Р., Шеруд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. - Л.: Химия, 1971. - 591 с.

115. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник: В 5 т. - М.: ВИНТИ, 1971. - Т.1. - 266 с.

116. Барташе Ф. Газодинамика горения. - М.: Энергоиздат, 1981. - 276 с.

117. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. - М.: Химия, 1972. - 210 с.

118. Теснер П.А. Образование сажи при горении // Химия горения и взрыва. - 1979. - №2. - С.3-14.

119. О механизме начальной стадии термического распада ацетилена

- при высоких температурах / П.А.Теснер и др. // *Химическая физика*.-1983.-№8.-С.1103-1105.
120. Изотопный состав углерода сажи из пламени метана / П.А.Теснер, Е.Я.Гаврилов, М.Г.Осипова, И.С.Рафальск // *Физика горения и взрыва*.-1984.-№4.-С.16-21.
121. Блох А.Г. Основы теплообмена излучением.- М.: Госэнергоиздат, 1962.-331 с.
122. Блох А.Г. Излучение светящегося сажистого пламени // *Теплоэнергетика*.-1964.-№4.-С.26-30.
123. Блох А.Г. Тепловое излучение в котельных установках.- Л.: Энергия, 1967.-326 с.
124. Блох А.Г., Модзалевская М.Л. Спектральная поглощательная способность потока частиц углерода в пламени // *Теплоэнергетика*.-1970.-№10.-С.46-48.
125. Модзалевская М.Л., Блох А.Г. О влиянии спектра размеров частиц сажистого углерода на излучение светящегося пламени // *Теплоэнергетика*.-1973.-№3.-С.63-67.
126. Блох А.Г., Модзалевская М.Л., Быстров Н.Г. Радиационные характеристики полидисперсных систем частиц углерода в светящемся пламени // *Теплоэнергетика*.-1973.-№5.-С.37-41.
127. Блох А.Г. Теплообмен в топках паровых котлов.- Л.: Энергоатомиздат, 1984.-240 с.
128. Блох А.Г., Шелоков А.И. Математическая модель сажеобразования при сжигании природного газа. Часть 1 // *Инженерно-физический журнал*.-1990.-Т.59.-№3.-С.492-499.
129. Блох А.Г., Шелоков А.И. Математическая модель сажеобразования при сжигании природного газа. Часть 2 // *Инженерно-физический журнал*.-1992.-Т.62.-№6.-С.831-839.
130. Блох А.Г., Шелоков А.И. Влияние механизма пиролиза метана на излучающие свойства факела природного газа // *Радиационный и комбинированный теплообмен: Тр. третьего Минского междунаро. форума по теплообмену*.-Минск, 1996.-Т.2.-С.40-41.
131. Исследование эмиссионных характеристик факела при горении жидких топлив / М.В.Страдомский, Е.П.Васильев, В.И.Козленко, Е.А.Ефремова // *Теплофизика и теплотехника: Респ.сб.-Киев: Наукова думка, 1975.-Вып.29.-С.18-23.*
132. Радиационный теплообмен в цилиндре дизельного двигателя большой мощности / М.В.Страдомский, Е.А.Максимов, В.А.Асмаловский, В.С.Малыров // *Теплообмен излучением и сложный теплообмен: Материалы пятой Всесоюз. конф. по теплообмену*.-Минск, 1976.-Т.8.-С.317-321.
133. Страдомский М.В., Максимов Е.А., Малыров В.С. Экспериментальное определение эмиссионных свойств пламени в циклическом рабо-

- чем процессе // *Теплофизика и теплотехника: Респ.сб.- Киев:Наукова думка, 1979.-Вып.37.- С.26-30.*
134. Страдомский М.В., Максимов Е.А., Малыров В.С. Экспериментальное исследование закономерностей сложного теплообмена при импульсном сжигании жидкого топлива в ограниченном объеме // *Теплообмен в энергетических процессах и системах: Материалы шестой Всесоюз. конф. по теплообмену*.-Минск, 1980.-Т.8.-С.36-39.
135. Страдомский М.В., Максимов Е.А., Малыров В.С. Исследование граничных условий теплообмена для ЦПГ дизеля с высоким наддувом // *Двигателестроение*.-1980.-№8.-С.11-13.
136. Страдомский М.В., Васильев Е.П. Исследование эмиссионных свойств пламени при импульсном сгорании жидких топлив в замкнутом объеме // *Радиационный теплообмен: Тез. докл. пятой Всесоюз. науч.-техн. конф.-Ставрополь, 1982.-С.126-127.*
137. Страдомский М.В., Максимов Е.А., Малыров В.С. Исследование лучистого теплообмена в цилиндре дизеля // *Изв. вузов: Машиностроение*, 1982.-№1.-С.88-92.
138. Структура сажевых частиц при горении распыленного керосина / М.В.Страдомский, Е.А.Максимов, Е.А.Ефремова и др. // *Пром. теплотехника*.-1984.-Т.6.-№2.-С.78-81.
139. Страдомский М.В., Васильев Е.П. Коэффициент ослабления лучей потоком сажевых частиц в пламени при импульсном диффузионном сгорании жидких топлив в камере постоянного объема // *Пром. теплотехника*.-1985.-Т.7.-№6.-С.60-64.
140. Динамика образования сажевых частиц в пламени при сжигании распыленного жидкого топлива / М.В.Страдомский, Е.А.Максимов, В.И.Козленко, Е.А.Ефремова // *Пром. теплотехника*.-1985.-Т.7.-№3.-С.95-97.
141. Структура сажевых частиц в пламени при факельном сжигании жидкого топлива в приточной камере сгорания / М.В.Страдомский, Е.А.Максимов, Е.А.Ефремова, В.И.Козленко // *Пром. теплотехника*.-1985.-Т.7.-№4.-С.75-78.
142. Страдомский М.В., Васильев Е.П. Исследование эмиссионных свойств твердой дисперсной фазы пламени при импульсном сжигании жидких моторных топлив // *Пром. теплотехника*.-1985.-Т.7.-№5.-С.85-88.
143. Экспериментальное исследование структуры сажевых частиц в пламени при факельном сжигании жидкого топлива / М.В.Страдомский, Е.А.Максимов, Е.А.Ефремова, А.Г.Пашта // *Радиационный теплообмен в технике и технологии: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф.-Кишинев, 1987.-С.31-32.*
144. Страдомский М.В., Васильев Е.П. Лучистый теплообмен при импульсных режимах сгорания // *Совершенствование теории и техники тепловой защиты энергетических устройств: Тез. докл. респ. конф.-Киев, 1987.-*

145. Максимов Е.А., Панта А.Г., Ефремова Е.А. Зависимость интенсивности лучистого теплопереноса от дисперсного состава продуктов сгорания жидкого топлива // Совершенствование теории и техники тепловой защиты энергетических устройств: Тез. докл. респ. конф.-Киев, 1987.-С.86.
146. Страдомский М.В., Максимов Е.А., Васильев Е.П. Теплообмен при импульсном сгорании жидких моторных топлив // Двигателестроение-1987.-№11.-С.5-7.
147. Изучение распределения сажевых частиц при сгорании распыленного жидкого топлива / М.В.Страдомский, Е.А.Максимов, А.Г.Панта, Е.А.Ефремова // Пром. теплотехника.-1988.-Т.10.-№3.-С.84-88.
148. Страдомский М.В., Васильев Е.П. Радиационный теплообмен и эмиссионные свойства полидисперсной твердой фазы факела при импульсном сжигании жидких топлив // Радиационный и комбинированный теплообмен: Тез. докл. Минского междунар. форума по теплообмену.-Минск, 1988.-С.27-29.
149. Панта А.Г., Ефремова Е.А. Теплоперенос излучением в двухфазной среде, ограниченной изотермическим цилиндром с торцевальной осевой // Радиационный и комбинированный теплообмен: Тр. 4-го Минского междунар. форума по теплообмену.-Минск, 1992.-С.100-103.
150. Таран Э.Н. Исследование структуры плоских диффузионных пламен на встречных струях спектроскопическими и ионизационными методами // Структура газофазных пламен: Материалы Всесоюз. семинара по структуре газофазных пламен.-Новосибирск, 1984.-Часть 2.-С.123-143.
151. Таран Э.Н., Шумриков В.В. О структурных особенностях плазмохимического углерода // Проблемы высокотемпературной техники: Сб. материалов Всесоюз. науч. конф.-Днепропетровск, 1986.-С.137-145.
152. Таран Э.Н. Влияние автоокисляющих соединений на образование сажи при горении // Проблемы высокотемпературной техники: Сб. материалов Всесоюз. науч. конф.-Днепропетровск, 1986.-С.75-86.
153. Таран Э.Н., Присяжков В.Ф. Влияние внешнего электрического поля на спектр излучения и образование сажи при горении // Структура газофазных пламен: Материалы Междунар. семинара по структуре газофазных пламен.-Новосибирск, 1988.-Часть 3.-С.183-193.
154. Таран Э.Н., Присяжков В.Ф. О природе сажи // Структура газофазных пламен: Материалы междунар. семинара по структуре газофазных пламен.-Новосибирск, 1988.-Часть 1.-С.104-113.
155. Горднеев Б.Ф., Шеленин Л.А., Шмоткин Ю.С. Аналитическая модель сажеобразования // Физика горения и взрыва.-1982.-№2.-С.71-76.
156. Веселов С.Н., Заклязьминский Л.А., Марлячев Ю.Е. Численное моделирование горения углерода в воздухе // Физика горения и взрыва.-1986.-№3.-С.38-44.
157. Бахир Л.П., Жданович О.Б. Спектральная излучательная способ-

- ность продуктов сгорания дизельного топлива в области спектра 2,0-5,5 мкм // Физика горения и взрыва.-1976.-№1.-С.75-81.
158. Образование сажи при термическом разложении ацетилена в условиях ударной трубы // В.Г. Кнорре, В.И.Каменщикова, А.Г.Лихов, Д.Т.Снегирева // Физика горения и взрыва.-1980.-№2.-С.89-92.
159. Образование сажи при горении гомогенных гексано-воздушных смесей при давлениях до 1,5 МПа / Ф.Г.Бакиров, Н.Х.Баширов, В.М.Захаров и др. // Физика горения и взрыва.-1982.-№3.-С.51-56.
160. Головина Е.С. О константе скорости химической реакции и коэффициенте реакционного газообмена газификации углерода // Шестой Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву: Сб. материалов.-Черноголовка, 1980.-С.106-110.
161. Кинетика сажеобразования из газообразных углеводородов / В.Г.Кнорре, А.И.Прихоженко, А.Я.Дубовицкой, Г.Б.Манели // Шестой Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву: Сб. материалов.-Черноголовка, 1980.-С.75-78.
162. Дьяченко Н.Х., Батурин С.А., Ложкин В.Н. Исследование температуры и излучательной способности турбулентного сажевого пламени в циклических процессах сгорания // Теплоэнергетика: Труды ЛПИ.-Л, 1977.-№358.-С.96-100.
163. Дьяченко Н.Х., Батурин С.А., Ложкин В.Н. Сажевыделение в цилиндрах дизельных двигателей и дымность отработавших газов // Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды: Междуоб. сб. науч. тр.-Л, 1977.-С.85-91.
164. Батурин С.А., Ложкин В.Н. Исследование динамики сажевыделения и температуры пламени на неустановившихся режимах работы дизеля ЯМЗ-238НБ // Исследование и совершенствование быстроходных дизелей: Сб. науч. тр.-Барнаул, 1978.-С.40-53.
165. Батурин С.А., Знонов В.А., Фурса В.В. О величине локальных температур сгорания в цилиндрах дизеля // Двигатели внутреннего сгорания: Сб. науч. тр.-Харьков, 1979.-№29.-С.38-45.
166. Батурин С.А., Жураалев А.Н. К вопросу об определении степени черноты пламени в цилиндре дизеля // Проблема создания и использования двигателей с высоким наддувом.-Харьков, 1979.-С.392-394.
167. Батурин С.А., Петриченко Р.М., Степанов В.Н. Контактный и лучистый теплообмен в цилиндре дизеля при переходных процессах // Двигателестроение.-1980.-№6.-С.18-20.
168. Батурин С.А., Ложкин В.Н., Степанов В.Н. Методика и некоторые результаты исследования излучательных характеристик пламени автотракторного дизеля при неустановившихся режимах работы // Рабочие процессы компрессоров и двигателей внутреннего сгорания: Сб. науч. тр. ЛПИ.-Л, 1980.-№370.-С.48-53.
169. Батурин С.А., Синицын В.А., Курочкин В.А. Аналитическое опи-

ределение спектральной и интегральной черноты дизельного пламени // Динамическая и тепловая нагруженность и надежность работы сельскохозяйственных агрегатов.-Барнаул, 1981.-С.121-127.

170. Батурин С.А., Синицын В.А. Математическое моделирование локального лучистого теплообмена в дизелях // Двигателестроение.-1982.-№6.-С.15-18.

171. Батурин С.А., Синицын В.А. Физические условия и определяющие показатели радиационного теплообмена в дизелях // Двигателестроение.-1982.-№12.-С.14-16.

172. Математическое моделирование процессов сажевыделения и радиационного теплообмена в дизелях / С.А.Батурин, А.С.Лоскутов, В.А.Синицын, В.А.Курочкин // Рабочие процессы компрессоров и установок с ДВС: Сб.науч.тр. ЛПИ.-Л., 1983.-№394.-С.23-29.

173. Батурин С.А., Курочкин В.А. Критический анализ методов приближенного расчета радиационного теплообмена в дизелях // Рабочие процессы компрессоров и установок с ДВС: Сб. науч. тр. ЛПИ.-Л., 1985.-№411.-С.48-52.

174. Батурин С.А., Макаров В.В., Лоскутов А.С. Феноменология и химизм процесса результирующего сажевыделения в дизелях // Рабочие процессы компрессоров и установок с ДВС: Сб. науч.тр. ЛПИ.-Л., 1985.-№411.-С.52-55.

175. Батурин С.А., Байков А.Б. Обобщенный анализ процесса сажевыделения в дизелях с впрыскиванием топлива в неразделенную камеру сгорания // Двигателестроение.-1988.-№2.-С.8-9.21.

176. Варшавский И.Л., Манульский Ф.Ф. Токсичность дизельной сажи и измерение сажевого содержания дизельного выхлопа // Сб.тр.ЛАНЭ.-М., 1969.-С.120-157.

177. Звонков В.А., Дядин А.П. Исследование сажевыделения в цилиндре дизеля // Сб. науч. тр. Украинской СХА.-Киев, 1977.-Вып.136.-С.77-82.

178. Гуреев А.А., Махов В.З., Холах М.М. Исследование влияния свойств топлива на сажобразование // Автомобильные двигатели внутреннего сгорания: Тр. МАДИ.-М., 1975.-Вып.92.-С.29-38.

179. Развейцев Н.Ф. Кинетическое уравнение динамики образования и выгорания сажи в цилиндре дизеля // Двигатели внутреннего сгорания.-Харьков, 1977.-Вып.26.-С.10-18.

180. Влияние типа рабочего процесса и режимов работы быстроходных дизелей на свойства сажи и отработавшие газы / М.М.Вишерт, А.П.Кратко, И.С.Рафальскес и др. // Автомобильная промышленность.-1975.-№10.-С.8-11.

181. Гладышев А.В., Вагнер В.А., Матневский Д.Д. Экспериментальное исследование температурно-концентрационных полей в цилиндре дизеля // Двигателестроение.-1990.-№7.-С.3-6.

182. Мишкин Р.К. Размеры, оптические свойства и температура час-

тиц сажи // Измерение температур в объектах новой техники.-М.:Мир, 1965.-С.152-172.

183. Баранов Н.А., Смайлис В.И. Исследование высокотемпературной субламиды и дисперсного состава дизельной сажи: Тр. ЦНИДИ.-Л., 1980.-№12.-С.82-83.

184. Кузьмин В.А., Лиханов В.А., Маратханова Е.И. Методика расчета характеристик теплового излучения в камере сгорания газодизеля // Региональн.науч.-техн. конф. Наука-производство-технология-экология: Сб.материалов.-Киров, 1998.-Т.2.-С.135-136.

185. Лиханов В.А. Феноменология образования сажи в цилиндре газодизеля // Совершенствование и развитие мобильной энергетики в сельском хозяйстве:Тез.докл.10-й науч.-практ.конф.вузов Поволжья и Предуралья.-Чебоксары, 1998.-С.134-137.

186. Лиханов В.А., Кузьмин В.А. Механизм сажеобразования в газодизеле на основе метода больших молекул // Совершенствование и развитие мобильной энергетики в сельском хозяйстве: Тез.докл. 10-й науч.-практ.конф. вузов Поволжья и Предуралья.-Чебоксары, 1998.-С.137-140.

187. Макаров В.В. Полициклические ароматические углеводороды-затруднители сажистых частиц // Совершенствование и развитие мобильной энергетики в сельском хозяйстве: Тез.докл.10-й науч.-практ.конф. вузов Поволжья и Предуралья.-Чебоксары, 1998.-С.144-146.

188. Вейблат М.Х., Федякин П.А. Снижение дымности отработавших газов форсированного дизеля на режимах холостого хода // Двигателестроение.-1990.-№11.-С.8-10.

189. Крутов В.И., Кабанов А.А. Оценка дымности отработавших газов переходных процессов дизелей // Двигателестроение.-1988.-№3.-С.55-57.

190. Кривацкая В.А. Светящиеся пламя природного газа.-М.: Металлургия, 1973.-136 с.

191. Смайлис В.И., Негин С.В. Влияние динамических характеристик привода топливного насоса высокого давления на дымность отработавших газов и некоторые параметры рабочего процесса судового дизеля // Двигателестроение.-1988.-№5.-С.47-48.

192. Смайлис В.И. Теоретические и экспериментальные основы создания малотоксичных дизелей: Автореф. дис. - д-ра техн. наук.-Л., 1988.-43 с.

193. Лиханов В.А. Структура сажи, образующейся в цилиндре газодизеля // Совершенствование технологий и технических средств в сельскохозяйственном производстве: Тез. докл. науч. конф. инж. факульт. ВГСХА.-Киров, 1999.-С.60-62.

194. Лиханов В.А., Кузьмин В.А. Рост, коагуляция и агрегация сажевых частиц в цилиндре газодизеля // Совершенствование технологий и технических средств в сельскохозяйственном производстве: Тез. докл. науч. конф. инж. факульт. ВГСХА.-Киров, 1999.-С.67-69.

195. Katimoto Takeyuki, Osako Shuichi, Matsuoka Shin/ Air cell combus-

tion chamber reduces diesel soot // Automot.Eng.-1983.-№9.-P.51-52.

196. Kontani Kazuo, Gotoh Shinichi. Measurement of soot in a diesel combustion chamber by light extinction method and in cylinder observation by highspeed shadowgraphy // SAE Techn. Pap.Ser.-№831291.-P.31-43.

197. Characterization of diesel particulates by mass spectrometry including MS-MS / Wood Karl, Ciapec James, Cooks Graham, Fergusoh Colin // SAE Techn. Pap. Ser.-1982.- №821217.- 9 p.

198. Stark Gerhard, Krebs Stefan, Leonard Rolf. Schnellverfahren zur Bestimmung der PAK-Emissionen von Diesel- und Ottomotoren in Stahlarbeitsbetrieb // MTZ.-1984.-№5.-S.209-214.

199. Zierock Karl, Rothe Gertrude, Steppat Regine. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Particulate Emissions of Three Diesel Engines // SAE Techn. Pap. Ser. - 1983. - № 830458. - 17 p.

200. Cao Jian Du, Kittelson David. Total cylinder Sampling from a diesel engine // SAE Techn. Pap. Ser. - 1983. - № 830243. - 15 p.

201. Kamimoto Takeyuki, Yokota Haryuki, Kobayashi Haruki. Effect of high pressure injection soot formation in a rapid compression machine to simulate diesel flames // SAE Techn. Pap. Ser. - 1987. - № 871610. - 9 p.

202. Smith O.J. Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions // Progress in Energy and Combustion Science. - 1981. - № 7. - P. 275 - 291.

203. Dent J.C., Mehta P.S. Phenomenological combustion model for a gaseous chamber diesel engine // SAE Techn. Pap. Ser. - 1981. - № 811235. - 19 p.

204. Dent J.C., Mehta P.S., Swan J.A. Predictive model for automotive D I diesel engine performance and smoke emissions // Diesel Engines Passenger Car and light Duty Van. Conf. London, 5 - 7 Oct. 1982. - London, 1982. - P. 237 - 245.

205. Effects of combustion and injection systems on unburnt HC and particulate emissions from a di diesel engine / Murayama T., Miyamoto N., Chikana T., Yamane K. // SAE Techn. Pap. Ser. - 1986. - № 861232. - P. 131 - 139.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ СМЕСЕОБРАЗОВАНИЯ, ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ.....	8
1.1. Феноменология смесеобразования в топливном факеле, впрыскиваемом в метановоздушную среду цилиндра газодизеля.....	8
1.2. Феноменология воспламенения метановоздушной среды в цилиндре газодизеля.....	17
1.3. Феноменология горения дизельного топлива, впрыснутого в метановоздушную среду цилиндра газодизеля.....	23
2. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ, ХИМИЗМ И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ.....	36
2.1. Общие воззрения на процесс сажеобразования в цилиндре газодизеля.....	36
2.2. Феноменология и химизм результирующего сажеобразования в цилиндре газодизеля.....	43
2.3. Феноменологическая модель образования и выгорания сажи в цилиндре газодизеля.....	62
3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ.....	69
3.1. Определение расчетной критической температуры и кинетического уравнения дегидрогенизации метана в цилиндре газодизеля.....	69
3.2. Определение параметра сажеобразования и основных показателей углеродных комплексов при горении МВС в цилиндре газодизеля.....	77
ЛИТЕРАТУРА.....	90
СОДЕРЖАНИЕ.....	103

В.А. ЛИХАНОВ

**СГОРАНИЕ И САЖЕОБРАЗОВАНИЕ
В ЦИЛИНДРЕ ГАЗОДИЗЕЛЯ**

Лицензия ЛР № 020767 от 08.04.1998 г.

Сдано в набор 11.10.1999 г. Подписано к печати 3.02.2000 г.

Формат 60x84^{1/16}. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 6,10.

Уч.-изд. л. 5,25. Тираж 145 экз. Заказ 16.

Отпечатано с оригинал-макета.

Типография ИВВКСХ Северо-Востока имени Н.В.Рудницкого.

610007, г. Киров, ул. Ленина, 166,а.