

# ЭКСПЛУАТАЦИЯ АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

УДК 621.43.068.5

## РОЛЬ ВОДОРОДА КАК ХИМИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА В КИНЕТИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ УГЛЕРОДООБРАЗОВАНИЯ В ДИЗЕЛЕ

**В.М. Фомин, Х.Ю. Рамзи,  
Р.Р. Хакимов, Д.В. Шевченко**

*Российский университет дружбы народов  
ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Россия, 115419*

Обсуждается актуальная проблема современного двигателестроения — снижение выбросов сажевых частиц дизелями. Рассмотрен один из наиболее эффективных методов снижения эмиссии частиц на основе добавления к рабочему телу дизеля водорода. Предложен ряд методически обоснованных положений о роли водорода как химического реагента в актах образования и сгорания сажи, достоверность которых подтверждена результатами натурального эксперимента на дизеле.

**Ключевые слова:** водород, химический реагент, дизель, сажевые частицы, кинетический механизм, акты образования и выгорания частиц, эмиссия сажи.

Дисперсные частицы относятся к наиболее опасным компонентам дизельного выхлопа, что обуславливает актуальность поиска эффективных средств снижения их эмиссии. В составе дизельных частиц идентифицировано более 1000 веществ [1]. В наиболее общем виде материал дизельных частиц подразделяется на четыре группы (фракции): углеродную фракцию; органическую фракцию; фракцию сульфатов и нитратов; фракцию неорганических примесей. В связи с тем, что основная доля частиц приходится на углеродную фракцию (варьируется в диапазоне рабочих нагрузок дизеля в пределах 33...90%) [1], исследованию процессов образования этого компонента частиц уделяется наибольшее внимание.

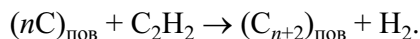
Известен ряд химических средств (коммерческие присадки к топливу), способствующих снижению эмиссии углеродной фракции частиц (сажи) [2; 3]. Особое место среди наиболее эффективных средств химического воздействия на процессы сажевыделения занимает водород. Данными многочисленных экспериментов [2—5] регистрируется существенное снижение содержания сажевых частиц в продуктах сгорания дизеля за счет применения добавки водорода к рабочему

телу. При этом причина снижения сажевыделения и детальный механизм воздействия водорода на этот процесс до настоящего времени не имеют конкретных научных объяснений.

Для установления возможного характера проявления водородом реакционных свойств в химических актах образования дисперсного углерода воспользуемся уже известными положениями, которые с той или иной степенью достоверности описывают кинетику этих актов. В механизме результирующего сажевыделения можно выделить два самостоятельных акта: образование твердой конденсированной углеродной фазы при горении углеводородов и гетерогенное горение углеродной частицы. В связи с этим комплекс факторов возможного воздействия на процессы сажевыделения условно можно разделить на две группы: факторы, препятствующие актам образования сажевых частиц; факторы, инициирующие акты их выгорания.

Общую схему образования сажевых частиц можно представить в виде отдельных этапов, каждый из которых осуществляется по индивидуальным кинетическим механизмам [1]. На первом этапе происходит термическое разложение сложного углеводородного топлива на низкомолекулярные компоненты. Второй этап сопровождается термическим разложением индивидуальных углеводородов с образованием ацетилена в качестве основного сырьевого продукта последующих процессов образования сажи. Эти процессы протекают по кинетической схеме реакций крекинга индивидуальных углеводородов. Третий этап соответствует термическому взрывному разложению ацетилена с образованием углеводородных радикалов, которые являются химическими зародышами будущих сажевых частиц. Четвертый этап характеризуется науглероживанием радикала и образованием физического зародыша частицы. Пятый этап сопровождается гетерогенным процессом поверхностного роста частицы до характерных размеров, определяемых временем пребывания и степенью перенасыщения системы физическими зародышами.

Подобное представление механизма образования сажи раскрывает ряд возможностей для реализации целенаправленного воздействия водорода на этот механизм. Как отмечалось выше, кинетический механизм поверхностного роста частицы сопровождается разложением молекулы ацетилена, являющегося донором зародышей углеродных частиц, и захватыванием углеродных атомов поверхностью:



Выражение для скорости поверхностного роста имеет вид

$$\omega = 2 \cdot 10^4 \cdot P_{C_2H_2} \cdot S \cdot \exp\left(\frac{-28\,000}{RT}\right).$$

Влияние водородного реагента на данной стадии может проявиться в снижении интенсивности поверхностного роста сажевой частицы (эффект водородного торможения, который был впервые установлен проф. А. Лангмюром). Это проявление обусловлено активированной адсорбцией сажевой частицей молекул водорода, препятствующей контакту частицы с окружающей ее средой реагирования. Для рассматриваемой стадии результирующая скорость поверхностного ро-

ста частиц сажи в присутствии водородного реагента может быть записана в следующем виде:

$$\omega = 2 \cdot 10^4 \left( 1 - \kappa \frac{\nu \cdot P_{H_2}}{1 + \nu \cdot P_{H_2}} \right) \cdot P_{C_2H_2} \cdot S \cdot \exp\left(\frac{-28\,000}{RT}\right),$$

где  $\kappa = 0,7$ ;  $\nu = 25$  — постоянные коэффициенты А. Лангмюра;  $P_{H_2}$  и  $P_{C_2H_2}$  — парциальные давления водорода и ацетилена;  $S$  — суммарная поверхность сажевых частиц, которая при известном массовом содержании сажи  $N$  в цилиндре дизеля и средней удельной поверхности частиц  $S_{уд}$  может быть определена как  $S = N \cdot S_{уд}$ .

Снижение интенсивности поверхностного роста сажевых частиц в присутствии водорода создает благоприятные условия для последующего их быстрого выгорания в течение располагаемого времени рабочего цикла дизеля. Заметим, что среди известных химических средств практически не существуют таких, которые в своем составе содержали бы водород и проявляли бы подобный механизм.

На последующей стадии рабочего цикла дизеля воздействие водорода на процессы результирующего сажевыделения может проявиться в актах инициирования выгорания сажи. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Горение сажи — это сложный многостадийный гетерогенный процесс химического реагирования в основном на внешней поверхности углеродистой частицы. Этот процесс определяется как кинетикой химических реакций, так и встречной диффузией окислителя и продуктов реакций. Химический механизм взаимодействия углеродной частицы с окислителем включает в себя гетерогенные реакции окисления, идущие на поверхности частицы, и гомогенные реакции догорания  $CO$  и  $H_2$ , идущие в ее пограничном объеме. Для детального рассмотрения этого механизма воспользуемся известными положениями теории катализа [6; 7]. Считая реакцию окисления сажи реакцией первого порядка по кислороду, скорость выгорания частиц можно выразить как

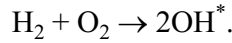
$$\omega_0 = X_{O_2} \frac{1}{\frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\beta}},$$

где  $X_{O_2}$  — концентрация кислорода;  $\kappa_1$  — константа скорости реакции на поверхности частицы;  $\beta$  — диффузионный член.

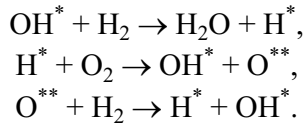
Для условий рабочего цикла дизеля химические критерии Нуссельта для основных реакций окисления сажи не выходят за границу кинетической области [1]. Следовательно, процесс выгорания сажи в дизеле идет в кинетической области и диффузионным сопротивлением процессу можно пренебречь. Физически это объясняется очень малыми размерами частиц дизельной сажи, при которых массообмен не лимитирует процесс горения. Поэтому для скорости выгорания сажи в цилиндре дизеля приведенное выше выражение упрощается и приобретает вид

$$\omega_0 = X_{O_2} \kappa_1. \quad (1)$$

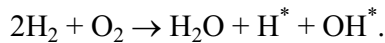
Добавленный к рабочему телу водород в высокотемпературной фазе рабочего цикла дизеля обнаруживает способность генерировать активные частицы [6]. В соответствии с современной теорией сгорания [7] эта способность водорода проявляется в уникальной кинетике протекания актов разветвления и цепноокисления  $H_2$  в смеси с  $O_2$ . Реакция инициирования имеет вид



Продолжение цепи этой реакции:



Суммарная реакция:



Как видно, при реализации цепочного механизма окисления водорода образуется продукт  $H_2O$  и регенерируются активные центры реакции — переносчики цепи  $O^{**}$ , при этом возникают еще два переносчика цепи  $H^*$  и  $OH^*$ . Каждый из переносчиков цепи может начать новое звено с образованием еще большего числа активных центров.

В присутствии активных центров реакция окисления частиц (1) реализуется как каталитическая. Константы скоростей нормальной ( $k_1$ ) и каталитической ( $k_{1k}$ ) реакций отличаются величинами энергии активации  $E$  и  $E_k$  и предэкспоненциальными множителями  $C$  и  $C_k$  в уравнении Аррениуса:

$$k_1 = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad k_{1k} = C_k \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right),$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура.

Отношение между константами скоростей окисления сажи каталитической ( $w_{0k}$ ) и нормальной ( $w_0$ ) реакций обозначим  $\chi$ , тогда:

$$\chi = \frac{C_k}{C} \cdot \exp\left(-\frac{E - E_k}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $E - E_k = \Delta E$  — разность энергий активации нормальной и каталитической реакций.

Очевидно, что скорость процесса окисления углерода при его катализе на активных центрах возрастает по мере роста относительного количества водорода  $\delta_k$ , введенного в реагирующую среду, и его способности генерировать активные частицы (условно назовем это проявление как показатель эффективности  $\nu_k$ ). Следовательно, отношение ( $C/C_k$ ) может быть заменено на комплекс ( $\delta_k \nu_k$ ). Тогда выражение (2) может быть переписано в следующем виде:

$$\chi = \nu_k \cdot \delta_k \cdot \exp\left(-\frac{E - E_k}{RT}\right),$$

откуда

$$\Delta E = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\chi}{\nu_k \cdot \delta_k} \right). \quad (3)$$

Таким образом, эффективность реакционного воздействия водорода при гетерогенном катализе сажевой частицы может быть оценена величиной  $\Delta E$ , характеризующей снижение энергии активации процесса. Со снижением энергии активации ( $E - E_k$ ) процесса окисления (выгорания) сажи наблюдается более интенсивный рост скорости реакции. Динамика этого роста обуславливается не только относительным содержанием в реагирующей среде водородного реагента, но и в первую очередь его способностью генерировать активные частицы — центры зарождения окислительных реакций. Отметим, что только проявлением подобного цепочного механизма можно объяснить уникальную способность небольших доз водородного реагента столь эффективно [4; 5] инициировать акты выгорания сажевых частиц.

По итогам проведенного анализа можно сделать вывод, что присадку водородного реагента к рабочему телу дизеля можно рассматривать как эффективное многофункциональное средство снижения результирующего сажевыделения. В низкотемпературной фазе рабочего цикла водород противодействует актам образования зародышей сажи (эффект водородного торможения), а в последующей высокотемпературной фазе он катализирует процесс ее ускоренного выгорания.

Рассмотренные свойства водородного реагента расширяют наши представления о его роли в кинетическом механизме результирующего сажевыделения, обуславливая возможность разработки алгоритма расчета эмиссии сажевых частиц в дизеле, работающего на смесевом водородосодержащем топливе.

В качестве примера реализации подобной возможности рассмотрим алгоритм расчета результирующего сажевыделения в двигателе в присутствии водородного реагента с использованием известной модели Niroyasu [8]. В данной модели скорость (по времени  $t$ ) образования частиц сажи при сгорании дизельного топлива описывается уравнением

$$\left( \frac{dm_s}{dt} \right)_{об} = A_f m_f p^{0,5} \exp \left( -\frac{E_f}{RT} \right),$$

скорость их выгорания —

$$\left( \frac{dm_s}{dt} \right)_{выг} = A_S m_s X_{O_2} p^{1,8} \exp \left( -\frac{E_S}{RT} \right),$$

где  $m_f$  — масса топлива;  $A_f, A_S$  — предэкспоненциальные множители для процессов образования и выгорания частиц;  $E_f, E_S$  — энергия активации для этих же процессов соответственно;  $p$  — давление в цилиндре.

Скорость изменения результирующей массы частиц  $m_s$  в цилиндре рассчитывается как разность скоростей двух конкурирующих процессов — образования и выгорания:

$$\frac{dm_s}{dt} = \left( \frac{dm_s}{dt} \right)_{об} - \left( \frac{dm_s}{dt} \right)_{выг}.$$

Отличительной особенностью данной модели (как, впрочем, и большинства других известных моделей) является то, что в ней важнейшим фактором, определяющим интенсивность протекания процесса выгорания частиц, является значение энергии активации. Этот показатель ( $E_S$ ) входит в качестве показателя степени экспоненты, что и обуславливает его доминирующую значимость при расчете результирующего сажевыделения.

Обращает на себя внимание тот факт, что показатель степени при давлении для процесса выгорания частиц превышает аналогичный показатель в 3,6 раза для процесса их образования. Из этого следует, что в период активной стадии процесса сгорания, когда давление в цилиндре высокое, инициированием процесса выгорания частиц за счет снижения энергии активации и сокращения длительности этого процесса можно обеспечить условия для наиболее активного снижения результирующего сажевыделения дизеля.

С учетом рассмотренных выше свойств водородного реагента акты текущего образования частиц при сгорании водородно-дизельного топлива могут быть описаны как

$$\left(\frac{dm_s}{dt}\right)_{об} = K_{H_2} A_f m_f p^{0,5} \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right),$$

а акты их выгорания — как

$$\left(\frac{dm_s}{dt}\right)_{выг} = A_S m_s X_{O_2} p^{1,8} \exp\left(-\frac{E_S - \Delta E}{RT}\right),$$

где  $K_{H_2}$  — коэффициент, учитывающий снижение суммарной скорости поверхностного роста частиц сажи вследствие водородного торможения;  $\Delta E = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\chi}{v_k \cdot \delta_k}\right)$  — снижение энергии активации процесса выгорания сажевых частиц при гетерогенном катализе их выгорания.

Значения коэффициента  $K_{H_2}$  и величины снижения энергии активации  $\Delta E$  могут быть установлены в процессе идентификации модели. Аналогичным образом могут быть «реконструированы» и многие другие известные модели расчета сажевыделения в дизелях, работающих на смесевых водородосодержащих топливах.

Отметим, что водород как химический реагент является на сегодняшний день единственным и наиболее эффективным «химическим инструментом», способным не только активно воздействовать на процессы результирующего сажевыделения, но и в совокупности оптимизировать кинетические показатели процесса сгорания в дизеле. В результате проявления рассмотренных выше свойств этого реагента энергия активации основной массы топливно-воздушной смеси, характеризующая ее реакционную способность, снижается, что связано с уменьшением участия в суммарном химическом процессе реакций самозарождения, требующих больших энергий активации [7]. Следовательно, водородный реагент может быть также

использован как эффективное средство для оптимального управления экологическими и экономическими показателями рабочего цикла в целом.

Для предварительной проверки этих положений в лаборатории моторных испытаний кафедры эксплуатации автотранспортных средств РУДН проведен натурный эксперимент на моторном стенде с дизелем типа Д-144 (рис. 1), который оснащался реактором конверсии метанола для генерирования водородосодержащего реагента (12,5%  $H_2$  + 87,5%  $CO$  по массе).

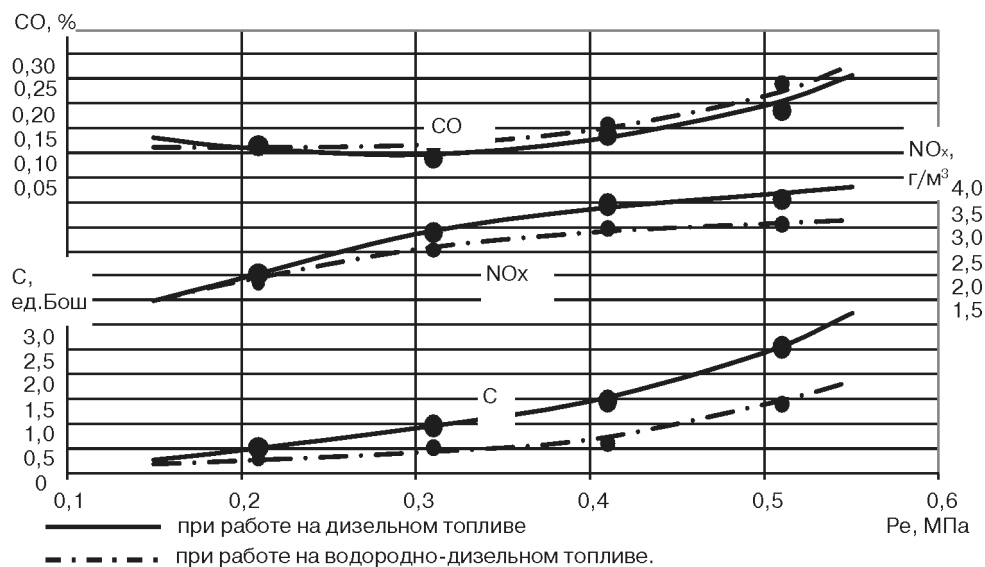


Рис. 1. Общий вид испытательного стенда

Конструкция реактора разработана на основе известных технологий [2; 3]. Для определения состава отработавших газов стенд оборудован газоаналитической аппаратурой, входящей в состав стандартного мотор-тестера модели VISA-4000 (Италия).

Результаты испытаний подтвердили прогнозируемые анализом положения о характере влияния водородного реагента на процессы сажевыделения в дизеле. По мере повышения относительного содержания водородосодержащих продуктов конверсии метанола (ПКМ) в смесевом топливе эмиссия сажи (С) с ОГ снижается при одновременном снижении выхода оксидов азота ( $NO_x$ ). При этом концентрация монооксида углерода (СО) в ОГ несколько возрастает, что объясняется тем, что продукты конверсии в своем составе содержат этот газовый компонент, который при неполном сгорании в камере сгорания двигателя обуславливает дополнительный фон СО в составе ОГ на выходе дизеля. Оптимальное содержание ПКМ в смесевом топливе, при котором обеспечивается наибольшее снижение эмиссии сажи, соответствует 10% (по водороду 1,25%).

При оптимальном содержании ПКМ в смесевом топливе ( $\delta_{ПКМ} = 10\%$ ) снижение содержания сажи в ОГ наблюдается во всем диапазоне изменения нагрузочных режимов дизеля (рис. 2). На номинальном режиме содержания сажи в ОГ уменьшается с 3,2 до 1,8 ед. Бош, т.е. на 45%, при снижении  $NO_x$  на 16%.



**Рис. 2.** Экологические показатели дизеля при его работе на дизельном (ДТ) и водородно-дизельном (10% ПКМ + 90% ДТ) топливах по нагрузочной характеристике ( $n = 2000 \text{ мин}^{-1}$ )

С большой степенью достоверности можно предположить, что влияние водорода как химического (каталитического) реагента [7] может проявиться и в реакциях окисления других компонентов дизельных частиц, имеющих схожую с сажей химическую структуру (органическая фракция). Однако это предположение требует более детальной экспериментальной проверки.

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что применение водородосодержащих добавок в дизелях в качестве химического реагента обуславливает возможность решения актуальной проблемы — снижение выбросов сажевых частиц. Подобное мероприятие не связано с необходимостью изменения базовой конструкции дизеля, а благодаря своей простоте и минимальных экономических затрат на реализацию, представляется весьма перспективным на отечественном транспорте на ближайшее время.

Заметим, что на сегодняшний день детально отработаны технологии получение водородного реагента в бортовых конверсионных системах из его жидких носителей (например, этанола, метанола, моторного топлива и др.) [2; 3]. При этом обеспечивают условия высокой эксплуатационной безопасности по сравнению, например, с баллонным способом бортового хранения водорода. Это обстоятельство стимулирует дальнейшее развитие исследований в данном направлении.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Perez J.M., Lipari F., Seizinger D.E.* Cooperative development of analytical methods for diesel emission and particulates // SAE Paper. — 1984. — № 840413. — 22 p.
- [2] *Фомин В.М.* Системы химического воздействия на параметры рабочего цикла дизеля // Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2004. — № 6. — С. 34—38.
- [3] *Fomin V.M. and Makunin A.V.* Thermo chemical recovery of heat contained in exhaust gases of internal combustion engines (a general approach to the problem of recovery of heat contained



- in exhaust gases) // Theoretical foundations of chemical engineering. — 2009. — Vol. 43. — No 5. — P. 834—840.
- [4] Матиевский Д.Д., Вагнер В.А. Осуществление присадок водорода к топливу и их влияние на показатели работы двигателя // Двигателестроение. — 1985. — № 2. — С. 53—56.
- [5] Серебренников В.А., Батулин С.А., Румянцев В.В. Опыт применения присадок пароводородной смеси в транспортном дизеле // Двигателестроение. — 1982. — № 2. — С. 41—44.
- [6] Гусак Л.А., Рябиков О.Б., Политенкова Г.Г., Фурман Г.А. О выходе атомарного водорода в процессе горения метано- и водородных воздушных смесей // Изв. АН СССР, Сер. Химическая. — 1974. — № 2. — С. 479—481.
- [7] Тавгер М.Д., Груздев В.Н., Талантов А.В. Влияние активных частиц на процессы горения // Электрофизика горения. — 1979. — С. 45—48.
- [8] Hiroyasu H., Kadota T., Arai M. Development and use of a spray combustion modeling to predict diesel engine efficiency and pollutant emissions (Part 1: Combustion modeling) // Bulletin of the JSME. — 1983. — № 26. — P. 569—575.

## **ABOUT A HYDROGEN ROLE AS CHEMICAL REAGENT IN THE KINETIC MECHANISM OF CARBONFORMATION IN A DIESEL ENGINE**

**V.M. Fomin, H.J. Ramzi,  
R.R. Khakimov, D.V. Shevchenko**

Peoples' Friendship University of Russia  
Ordzhonikidze, 3, Moscow, Russia, 115419

Here is discussed the actual problem of modern engine engineering, namely reduction of soot particles emissions in diesel engines. One of the most effective methods of particles emission reduction, which is based on hydrogen addition to a working body of diesel is considered here. A number of methodically well-founded positions about a hydrogen role as chemical reagent has been suggested in certificates of formation and the soot combustion which reliability is confirmed by results of natural experiment on diesel.

**Key words:** hydrogen, a chemical reagent, a diesel, soot particles, the kinetic mechanism, certificates of formation and combustion of particles, soot emission.