

УДК 621.43

**АНАЛІЗ ФАКТОРІВ НА ВИКИДИ ОКСИДІВ АЗОТУ
ПРИ ВИКОРИСТАННІ ДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА
ДЛЯ АВТОМОБІЛЬНОГО ТРАНСПОРТУ**

Колодницька Р.В. к.т.н., доц.

Державний університет "Житомирська політехніка"

Abstract

The trend of using the alternative fuels is increasing because it is global warming. For example, biodiesel improves the balance of carbon dioxide on the planet and reduces soot emissions compared with diesel fuel. But using of biodiesel in internal combustion engines tends to show higher nitrogen oxides emissions compared with diesel. The impact of flame temperature, ignition delay and density of the fuel on NOx formation were analysed. Emissions of nitrogen oxides increase with increasing load. In no-load modes, biodiesel shows lower emissions of nitrogen oxides than diesel.

Keywords: automotive transport; nitrogen oxides; biodiesel; ignition delay; flame temperature

Вступ

Українські науковці прикладають великі зусилля для того, щоб транспорт в Україні був "зеленим", розвиваючи перспективні методи зменшення екологічного навантаження автомобільного транспорту на довкілля. Автомобілі, що використовують дизельне паливо, мають великі викиди оксидів азоту, сажі і також канцерогенів, що впливає на здоров'я населення і особливо дітей. Заборона дизельних двигунів, які ще й мають великі викиди вуглекислого газу в деяких країнах Європи, приводять до того, що автомобілі з цими двигунами все більше і більше продаються в Україні. На даний момент в Україні біля 80% автобусів мають вік більший, ніж 10 років. Дизельне біопаливо (біодизель) використовується в Європі як добавка до дизельного палива з тим, щоб зменшити викиди вуглекислого газу, а також канцерогенів. Біопаливо, що виготовлене з рослинної олії, що була у вжитку, а також з залишків тваринного жиру використовується в Лондоні, Великобританія у 9 500 автобусах. З цього року Великобританія почала застосовувати в якості палива для міських автобусів дизельне біопаливо, що виготовлене із залишків кави. Для роботи одного автобуса на біопаливі (B20) у суміші з дизельним паливом цілий рік потрібно всього 2,55 млн чашок кави. Оскільки дизельне біопаливо має підвищені викиди оксидів азоту, моделювання викидів оксидів азоту від автомобільного транспорту - досить актуальна задача. Вирішити цю задачу неможливо без розуміння процесів, що відбуваються у двигунах внутрішнього згоряння.

Аналіз попередніх досліджень

Теоретичне і експериментальне дослідження викидів оксидів азоту при використанні дизельного палива та біопалива розглянуто в роботах [1-10]. Аналіз впливу факторів на викиди оксидів азоту при використанні палив, що містять кисень, зроблений в [1]. В роботі [2] розглянуто вплив окремих

молекул, що входять до складу біодизельного палива на викиди оксидів азоту. Деякі аспекти розпилування, випаровування та згоряння дизельного біопалива показані в роботах [3-9].

Викиди оксидів азоту у великій степені залежать від температури у камері згоряння і також від концентрації кисню, який присутній у продуктах згоряння [10]. Більші викиди оксидів азоту від біодизельного палива пояснюють в основному тим, що це паливо, як правило, має трішки меншу затримку займання, ніж дизельне паливо. Ця менша затримка займання підвищує максимальні температури і тиск у циліндрі. Все це пов'язано з вищим цетановим числом палива, що, як правило, має біодизельне паливо у порівнянні з дизельним паливом.

Дослідження, що проведені з двигунами Cummins для суміші B35 показують, що оксиди азоту при використанні біодизельного палива збільшуються тільки для порівняно старих моделей двигунів (наприклад, Cummins 855). Для нових моделей двигунів (DDC series 60) викиди оксидів азоту були трішки меншими для біодизельного палива, ніж для дизельного палива. Викиди оксидів азоту відрізнялися для різних циклів випробування вантажівок з двигунами [10], що показано в таблиці 1.

Таблиця 1. Викиди оксидів азоту для дизельного палива (D2) і для суміші його з біодизельним паливом (B35) для різних циклів (DDC series 60)

WVU truck cycle			WVU 5-mi route cycle		
B35	D2	%	B35	D2	%
16.597	16.957	2.123017	16.631	17.986	7.533637

В роботі [2] показано, що за умови однакового часу впорскування, молекули з довгими ланцюжками жирної кислоти мали більші викиди оксидів азоту, ніж молекули з короткими ланцюжками. Деякі молекули мають тенденцію утворювати більші викиди як частинок, так і оксидів азоту. Наприклад, це спостерігалось у випадку ненасичених молекул (з подвійними зв'язками), коли як NO_x , так і викиди частинок збільшувалися зі збільшенням ступені ненасиченості [2,8]. Як показали експерименти, поліненасичений метиловий ефір (C18:3) виробляє найбільшу кількість оксидів азоту, що ще раз підтверджує той факт [8], що молекули з більшою затримкою займання виробляють більшу кількість оксидів азоту. Отже, експерименти доводять, що викиди оксидів азоту збільшуються зі збільшенням кількості подвійних зв'язків, якщо затримка займання не змінюється спеціально.

Як відомо, за постійного навантаження (чи то буде фіксований початок впорскування, чи початок згоряння), затримка займання корелює з викидами NO_x . Але механізм цього впливу ще не зовсім зрозумілий. Оптична діагностика [2] показала, що оксиди азоту формуються не на ранніх швидких стадіях згоряння (premixed combustion phase), а на пізнішій стадії дифузійного згоряння. Деякі дослідники вважають, що при швидкому згорянні збагачених палива за низьких температур одержуються значні викиди оксидів азоту. Також було показано, що коли більша доля палива згорає при швидкому

початковому режимі згоряння, це може привести до підвищення глобальної температури газу в циліндрі, що приводить до більшого формування оксидів азоту.

Значний вплив на викиди NO_x має в'язкість палива. Аналіз робіт, де проаналізовано викиди NO_x як функцію в'язкості і виявлено збільшення NO_x з підвищенням в'язкості за низьких температур, зроблено в [8]. Оскільки кінематична в'язкість біодизеля більша, ніж у дизельного палива, це зменшує витоку палива під час впорскування і призводить до підвищення тиску, а також до просунутого часу впорскування. Просування часу впорскування сприяє збільшенню маси палива, що вводиться, що, у свою чергу, призводить до збільшення викидів NO_x . Отже, можна досягти зниження викидів NO_x приблизно на 3,52% при зниженій в'язкості соєвого метилового ефіру до рівня нафтового дизельного палива.

Хоча кількість публікацій щодо дизельного палива за останні 15 років зросла експоненціально, але все ще мало приділено уваги дослідженню впливу різних факторів на викиди оксидів азоту при згорянні палива.

Постановка проблеми

Для зменшення шкідливих викидів від автомобільного транспорту з ДВЗ потрібно глибоке розуміння процесів самозаймання та згоряння палива. Самозаймання палива характеризується двома основними параметрами: початкова температура (мінімальна температура, за якої може відбуватися процес самозаймання палива) і затримка займання (час між впорскуванням палива і його займанням). Ці параметри залежать від тиску в камері згоряння, типу і хімічного складу палива та інш. Хімічна кінетика самозаймання включає в себе біля 1000 хімічних реакцій і біля сотні компонентів палива. Додаткові труднощі полягають в тому, що ми не знаємо коефіцієнтів швидкості всіх реакцій, і вирішення цієї задачі потребує багато часу і коштів, оскільки часто пов'язано з використанням суперкомп'ютера. Дослідники працюють над тим, щоб зменшити кількість рівнянь, які описують згоряння дизельного палива у двигунах внутрішнього згоряння.

Для вирішення проблеми зниження викидів оксидів азоту при використанні дизельного біопалива для автомобільного транспорту є важливим глибоке розуміння факторів, що впливають на ці викиди і можливість управління ними.

Мета та завдання

Мета даної роботи: проаналізувати вплив різних факторів на утворення оксидів азоту у ДВЗ автомобільного транспорту при використанні дизельного біопалива. Завдання даної роботи: визначення кореляцій між викидами оксидів азоту, густиною палива, температурою полум'я та затримкою займання палива.

Результати вирішення основних завдань проблеми

Викиди NO від згоряння палива у ДВЗ можна підрахувати, використовуючи наступне рівняння [1]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k[\text{O}][\text{N}_2], \quad (1)$$

де $[NO]$ – концентрація окислу азоту; $[O]$ – концентрація атомарного кисню; $[N_2]$ – концентрація молекул азоту; k – коефіцієнт швидкості реакції.

Коефіцієнти швидкості реакцій можна описати за допомогою рівняння Арреніуса:

$$k = AT^\beta \exp[-E/(R_0T)], \quad (2)$$

де E – енергія активації; R_0 – газова постійна; T – температура, К; A та β – постійні.

Завдяки сильній залежності від температури термічні викиди NO в основному ігноруються за температури менше, ніж 1800К. Мюллер та ін. [1] відмічає, що термічні викиди NO_x мають тенденцію до збільшення при збільшенні 1) температури в циліндрі; 2) часу перебування суміші в циліндрі за високої температури; 3) концентрації атомів кисню та N_2 .

1. Вплив різних факторів на утворення оксидів азоту

В даній роботі проаналізовано вплив температури полум'я, густини палива, затримки займання палива на термічне утворення NO_x у ДВЗ.

1.1. Вплив температури полум'я

Як правило, температуру газів в циліндрі двигуна оцінюють за допомогою рівняння ідеального газу. Наприклад, в [1]:

$$T = \frac{pV}{nR_0}, \quad (3)$$

де p – вимірний тиск в циліндрі; V – об'єм циліндру; N – кількість молів; R_0 – універсальна газова константа ($R_0 = 8.314$ Дж/моль/К).

Під адіабатичною температурою полум'я розуміють температуру суміші під час горіння за постійного тиску без перетворення тепла і без зміни кінетичної чи потенційної енергії. Ця температура для вуглеводневих палив тісно пов'язана з відношенням C/H . Якщо це відношення збільшується, то збільшується і температура полум'я. Формування CO_2 потребує більше енергії, ніж формування H_2O . Таким чином, для описання впливу складу вуглеводнів (включаючи подвійні зв'язки) на температуру полум'я можна використовувати відношення C/H . Але для біодизельних палив це відношення може бути менш точним. Мюллер та ін. [1] рекомендує для палив, що містять кисень, використовувати наступне відношення:

$$\frac{C}{H_{eff}} = \frac{C - \frac{1}{4}O_+ - \frac{1}{2}O_-}{H}, \quad (3)$$

де O_+ та O_- – кількість атомів кисню з одинарними і подвійними зв'язками.

Використовуючи (3), $(C/H)_{eff}$ складає 0.552 та 0.522 для дизельного та біодизельного палив, відповідно.

Для умов експериментальних досліджень в одноциліндровому двигуні [1] (тиск газу 63 бари, температура палива 95°C, початкова температура повітря 910 К) одержуємо температури адіабатичного полум'я для різних палив та складових компонентів (молекул) біодизельного палива, що показані у табл. 2.

Таблиця 2. Температури адіабатичного полум'я T_{ad} для палив і їх компонентів.

Паливо	$(C/H)_{eff}$	T_{ad} , К
C16:0	-	2660
C18:0	-	2665
C18:1	-	2670
C18:2	-	2680
C18:3	-	2700
B100	522	-
D2	552	2700

Отже, температура адіабатичного полум'я для компонентів (молекул) біодизельного палива є меншою, ніж для дизельного палива. Звідси слідує, що можемо очікувати меншу температуру полум'я для біодизеля (B100), ніж для дизельного палива.

В роботі [4] було зроблено припущення, що середня температура газів в циліндрі під час згоряння палива буде на 80К більша, ніж температура, що одержана для ідеального циклу. Таке припущення приводить до наступної розрахункової формули адіабатичної температури полум'я T_f :

$$T_f = 298.15 \times r^{0.3} + 80, \quad (4)$$

де r - коефіцієнт стиснення.

Одержана в результаті розрахунків за формулою (4) адіабатична температура полум'я при згорянні дизельного палива, що складає 783. 6К (при використанні коефіцієнта стиснення $r = 17.5$), видається нам занадто низькою. Можливо, припущення, що було зроблено в роботі [4] не є правомірним.

1.2. Вплив густини палива

Густина біодизельного палива більша, ніж дизельного палива. Моделювання густини дизельного біопалива, а також молекул, з яких складається це паливо, викладено в монографії [7]. Випаровування біодизельного палива детально розглянуто в монографії [6]. Вплив густини палива на викиди оксидів азоту розглянуто в роботі [4]. Розпилення палива високої густини є гіршим, ніж палива низької густини, що призводить до збільшення діаметра крапель палива. Це збільшує фізичну затримку займання палива, що представляє собою час від початку впорскування палива до досягнення умов хімічної реакції. У цей період паливо розпилюється, випаровується, змішується з повітрям і температура піднімається до температури самозаймання. Більша фізична затримка збільшує максимальний тиск під час початкової частини процесу горіння, отже, пікова температура також збільшується, що в свою чергу збільшує концентрацію NOx.

В даній роботі для розрахунку густини компонентів (молекул) дизельного палива використовувалась методика, що викладена в монографіях [6,7].

1.3. Вплив затримки займання палива

Моделювання затримки займання для молекули біодизельного палива з числом атомів вуглецю, що дорівнює 10 без подвійних зв'язків (C10:0) за тиску 20 атм, що входить до складу біодизельного палива, виконано в роботі [9]. Було

зроблено висновок, що затримка займання залежить від цетанового числа тільки за низьких та середніх температур, а за високих температур затримка займання не залежить від цетанового числа.

Спостерігалася наступна загальна тенденція, яка заключається в тому, що палива з кращою здатністю до запалювання (більшим цетановим числом), мають менші викиди оксидів азоту, тому що вони мають коротшу довжину LOL (lift off length), а значить і більш багату суміш і менше виділеного тепла під час займання палива [1]. Палива із більшим цетановим числом мають тенденцію бути більш насиченими, тобто вони мають менше відношення С/Н і нижче значення адіабатичної температури полум'я, значить і менші викиди оксидів азоту.

Затримку займання молекул біодизельного палива оцінювалася за залежностями, що приведені в [9].

2. Моделювання викидів оксидів азоту для стаціонарних двигунів та автомобільних двигунів

В роботі [4] розглядається окремо моделювання оксидів азоту для стаціонарного двигуна та автомобільного двигуна. Розрахунок викидів оксидів азоту (ppm) для двигунів автомобіля можна виконати, використовуючи наступну кореляцію [4]:

$$NEI = 20956.69 \times \rho_f [(1 + C(-9.91/1000 L^2 + 1.608L - 18.431))] * \exp(2.9 * ID - 19.627) * \exp(4626.44/T_{fl}) \quad (5)$$

де ρ_f - густина палива [кг/ м³]; L - навантаження [%]; ID - затримка запалювання [мс]; T_{fl} - температура полум'я [К]; $C = 1$ для умов навантаження, % ($C = 0$ без навантаження).

Розрахунок викидів оксидів азоту (ppm) для стаціонарного двигуна:

$$NEI = 20956.69 \times \rho_f [(1 + C(-5.740/1000 L^2 + 0.0995L - 0.603))] * \exp(0.948 * ID - 18.83) * \exp(4626.44/T_{fl}) \quad (6)$$

Без врахування навантаження формули спрощуються. Для стаціонарного двигуна рівняння (5) приймає вигляд:

$$NEI = 20956.69 \times \rho_f * \exp(0.948 * ID - 18.83) * \exp(4626.44/T_{fl}) \quad (7)$$

Для автомобільного двигуна рівняння (6) приймає вигляд:

$$NEI = 20956.69 \times \rho_f * \exp(2.9 * ID - 19.627) * \exp(4626.44/T_{fl}) \quad (8)$$

Як видно із порівняння рівнянь (5), (7) та (6), (8) різниця міститься в затримці займання палив. Дослідники [4] вважають, що затримки займання одного і того ж палива мають бути різними в умовах стаціонарних двигунів і автомобільних двигунів. Такий висновок вони зробили із порівняння викидів оксидів азоту цих двигунів. Затримка займання в роботі [4] знаходилася, виходячи із викидів NO_x, а також із допущення, що активаційна енергія формування NO_x постійна для всіх палив і рівна 38,465.61 Дж/моль.

В таблицях 3, 4 показані затримки займання та викиди NO_x за різних навантажень у випадку використання стаціонарного двигуна та автомобільного двигуна, відповідно. Таблиці містять дані, що були одержані в [4]. Порівняння викидів NO_x показано на рис.1.

Таблиця 3. Затримка займання (ID) та викиди NOx (стаціонарний двигун)

Навантаження, %	Дизельне паливо, ID (мс)	NOx (ppm)	Біодизель (CVRME)	NOx (ppm)
0	1.74	252	1.68	246
25	1.72	478	1.64	453
50	1.67	534	1.59	825
75	1.63	993	1.55	952
100	1.59	940	1.52	986

Таблиця 4. Затримка займання (ID) та викиди NOx (автомобільний двигун)

Навантаження, %	Дизельне паливо, ID (мс)	NOx (ppm)	Біодизель	NOx (281ppm)
0	0.96	273	0.92	281
20	0.52	811	0.501	847
40	0.317	1041	0.304	1106
60	0.207	1343	0.198	1475
80	0.143	1384	0.137	1565
100	0.104	1116	0.099	1192

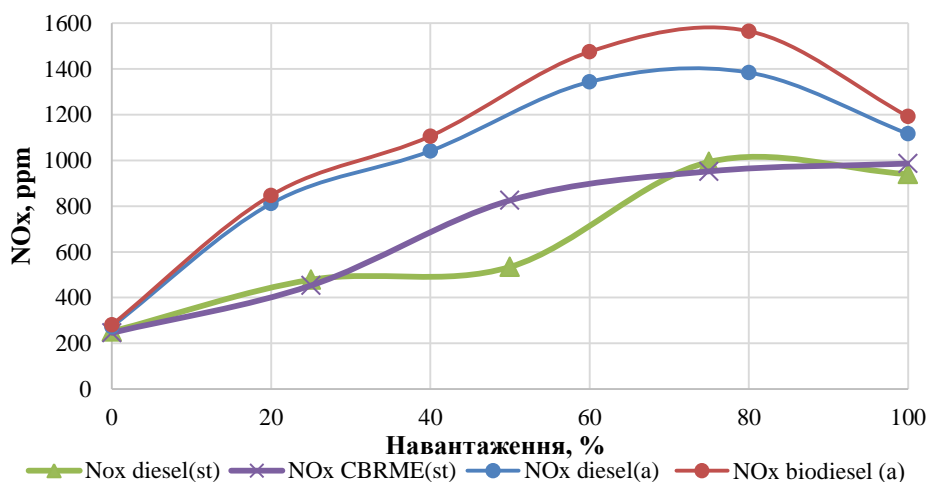


Рисунок 1 Порівняння викидів NOx для дизельного (diesel) та біодизельного палива (biodiesel, CVRME) для стаціонарного двигуна (st) та автомобільного двигуна (a)

Як видно з рис.1 викиди оксидів азоту ростуть зі збільшенням навантаження як для дизельного палива так і для біодизельного палива. Максимальні викиди для двох палив спостерігаються в діапазоні навантаження 60-80%. В режимах без навантаження, як показано у дослідженні [4], біодизельне паливо має менші викиди NOx, ніж дизельне.

Висновки

1. Температура полум'я, затримка займання та густина палива – важливі фактори, що впливають на утворення оксидів азоту в ДВЗ автомобільного транспорту.

2. Викиди оксидів азоту збільшуються зі збільшенням навантаження. В режимах без навантаження біодизельне паливо показує менші викиди оксидів азоту, ніж дизельне паливо.

3. Оскільки біодизельні палива мають менші значення затримки займання, ніж дизельне паливо, це являється тим фактором, що зменшує викиди оксидів азоту.

4. Підвищення температури полум'я сприяє формуванню більшої кількості викидів оксидів азоту. Розрахунок температури полум'я дизельних біопалив і їх компонентів потребує додаткових досліджень.

Література

1. Mueller CJ, Boehman AL, Martin GS. (2009). An experimental Investigation on the Origin of Increasing NO_x Emissions When Fuelling a Heavy-Duty Compression Engine with Soy biodiesel. SAE. 2009-01-1792. pp. 1-28.

2. Schonborn A., Ladommatos N., Williams J., Allan R., Rogerson J. (2009). «The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion», Combustion and Flame, No. 156, pp. 1396 – 1412.

3. T. Kaya, O. A. Kutlar and O. O. Taskiran, Evaluation of the partially premixed compression ignition combustion with diesel and biodiesel blended diesel at part load condition, Engineering Science and Technology, an International Journal, <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.07.011>

4. Saravanan, Subramani & Govindan, Nagarajan & Anand, S. & Sampath, Shobana. (2012). Correlation for thermal NO_x formation in compression ignition (CI) engine fuelled with diesel and biodiesel. Energy. 42. 401–410. 10.1016/j.energy.2012.03.028.

5. Колодницька Р.В. Процеси випаровування та згоряння дизельного біопалива у двигунах внутрішнього згоряння: монографія. /Р.В. Колодницька. – Житомир : ЖДТУ, 2018. – 192 с.

6. Колодницька Р.В. Розпилювання дизельного палива та біопалива у двигунах внутрішнього згоряння: монографія. / Р.В. Колодницька. – Житомир: ЖДТУ, 2017. – 210 с.

7. Гутаревич Ю.Ф. Розрахункові дослідження впливу рециркуляції відпрацьованих газів на утворення оксидів азоту при застосуванні комбінованого методу регулювання потужності сучасного бензинового двигуна / Гутаревич Ю.Ф., Карев С.В. // Вісник НТУ. – К : НТУ. – 2012. – Вип. 26., – С. 133–138.

8. Колодницька Р.В. Викиди оксидів азоту при використанні дизельного біопалива. //Вісник Житомирського державного технологічного Університету – Житомир: ЖДТУ № 2 (82) 2018 р. Технічні науки. – С.63 – 68.

9. Колодницька Р.В. Моделювання затримки займання дизельного біопалива в ДВЗ автомобільного транспорту / Р.В. Колодницька, О.П. Кравченко // Наукові праці Міжнародної науково-практичної конференції присвяченої 90-річчю Харківського автомобільно-дорожнього університету та 90-річчю автомобільного факультету "Сучасні тенденції розвитку автомобільного транспорту та галузевого машинобудування" (16-18 вересня 2020 р.). – Х.: ХНАДУ, 2020. - С. 239-241.