

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ СГОРАНИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Статья посвящена изучению механизма и особенностей образования окислов азота при сгорании моторных топлив. Рассмотрены вопросы кинетики образования окислов азота в зависимости от характеристик топлива и параметров рабочего процесса. Разработана многозонная модель образования окислов азота, учитывающая термическую неравномерность продуктов сгорания в камере сгорания. Математическая модель процесса образования окислов азота подтверждена экспериментальными исследованиями на базе двигателя с принудительным воспламенением. Для инженерных расчетов рекомендованы константы химических реакций между продуктами сгорания углеводородных топлив и атмосферным азотом. Подтверждена биомолекулярность обратимой реакции окисления азота, разработана ее математическая теория, рассчитаны и сравнены с экспериментальными данными константы скорости реакций.

Экологические параметры современного автомобиля в значительной мере предопределяются содержанием в отработавших газах (ОГ) окислов азота (NO_x), образующихся при сгорании топлива как продукт окисления азота воздуха при температуре выше 1275 К. Процесс их образования приведен в работах отечественных и зарубежных исследователей [1-7]. Изучение механизма и особенностей образования окислов азота остается важным вопросом для дальнейшего совершенствования экологических характеристик современных двигателей. Актуальность проблемы снижения NO подтверждается тем, что они образуются даже в камере сгорания более экологически чистых газовых двигателей. Подобное явление обусловлено термическим характером их образования.

Известен ряд расчетно-аналитических моделей анализа процессов сгорания и образования различных соединений окислов азота поршневых двигателей. Модели их расчета можно разделить на однозонные, двухзонные и многозонные.

Сгорание рабочей смеси в однозонных моделях характеризуется наличием многочисленных очагов воспламенения и отсутствием четкого фронта развития пламени. Однозонные модели получили распространение в двигателях с принудительным воспламенением. Кроме того, их применяют для двигателей с воспламенением от сжатия. В однозонных моделях не учитывают температурную неоднородность продуктов сгорания в пространстве камеры сгорания (КС).

В двухзонных моделях учитывают температуру рабочей смеси и продуктов сгорания. Подобные модели ориентированы на двигатели с принудительным воспламенением, характеризующиеся формированием четкого фронта пламени, разделяющим его пространство КС на свежую горючую смесь и продукты сгорания. Для двигателей с воспламенением от сжатия в данных

моделях отсутствует четкое разделение КС на две зоны [1].

Многозонные модели расчета процессов сгорания предусматривают разделение объема КС на отдельные зоны с конкретными геометрическими границами, максимально отвечающими реальным условиям. Такие модели позволяют осуществлять комплексный расчет распределения топлива по зонам движения заряда в КС с учетом концентрационной и температурной неоднородности, представляющих собой исходные данные для расчета окислов азота. Многозонные модели в достаточной мере отвечают реальным условиям окисления рабочей смеси. Однако из-за сложности взаимосвязанных внутрицикловых процессов и химических реакций они до настоящего времени практически не исследованы.

Целью данной работы является создание метода расчета окислов азота (NO_x) бензиновых и дизельных двигателей. Одно из основных ее задач является разработка кинетической схемы протекания химических реакций, сопровождающихся в условиях поршневого двигателя образованием окислов азота.

Объектом исследования данной работы является процесс образования окислов азота, а предметом исследования современные бензиновые и дизельные двигатели с размерностью 4Р (9х9) и 8VЧ (12х12). В процессе экспериментальных исследований осуществляли термометрирование поверхности головки блока цилиндров и измерение температуры продуктов сгорания в объеме камеры сгорания. Экспериментальная оценка концентраций окислов азота определялась с помощью анализатора ХЛ-334.

В продуктах сгорания двигателей могут одновременно присутствовать шесть соединений азота с кислородом. Окислы азота содержат обширный класс вредных соединений от простых (NO) до сложных (N_2O_5) окислов, объединенных под общим названием NO_x . Наиболее

изученными остаются соединения азота с кислородом в виде NO (оксид), N₂O (закись), N₂O₃ (азотистый ангидрит), NO₂ (диоксид), N₂O₄ и N₂O₅ (азотный ангидрит).

Скорость химических реакций оценивали по изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции. Окисление и сгорание углеводородов развивается по типу цепочно-тепловой разветвляющейся реакции. По мере усложнения молекулы окисляющихся углеводородов возрастает число элементарных актов, составляющих цепь химических реакций. Механизм превращения N₂ и O₂ в NO может быть объяснен на основе классической теории разветвляющихся цепей.

Существует несколько направления образования окислов азота. В процессе горения углеводородов образование NO происходит при высокотемпературном окислении атмосферного азота (термический NO), низкотемпературное окисление азотосодержащих соединений моторного топлива (топливный NO, а также вследствие столкновения углеводородных радикалов с молекулами азота в зоне реакций горения при наличии пульсации температуры (быстрый NO).

В общем случае при горении моторных топлив образование окислов азота может протекать по трем возможным механизмам: быстрому, топливному и термическому [2]. При горении стехиометрической смеси двигателя с принудительным воспламенением выход быстрых окислов азота составляет лишь 60 ppm. Быстрые окислы азота образуются непосредственно во фронте пламени, причем процесс их образования начинается уже при температуре около 1000 К. Выход быстрых окислов азота незначительно зависит от температуры сгорания рабочей смеси.

Топливные окислы азота ОГ образуются из азотосодержащих соединений топлива. В процессе их образования участвует лишь часть азота, содержащаяся в топливе. Выход топливных оксидов азота незначительно зависит от температуры реагирующей среды. Разложение азотистых соединений топлива начинается при температуре 500-600 °С. Степень перехода топливного азота в оксид азота значительно возрастает с увеличением коэффициента избытка воздуха. При сжигании рабочей смеси с $\alpha=1,0$ выход топливного азота составляет 100 ppm.

Термические окислы азота ОГ образуются при высокой температуре в зоне продуктов сгорания рабочей смеси в результате окисления ат-

мосферного азота свободным кислородом. Их образование в значительной мере зависит от коэффициента избытка воздуха и особенно от температуры в зоне продуктов сгорания. При температуре выше 1750 К выход термических окислов азота становится преобладающим фактором по сравнению с выходом быстрых и топливных окислов азота. Осуществление рабочего процесса с температурой цикла в диапазоне 1750-2750 К содержание NO в бензиновых двигателях достигает 99%, а в дизелях достигает 90%.

В разработанной математической модели процесса сгорания образования окислов азота рассматривается с позиции современного термического механизма. Теоретические основы механизма образования NO_x изложены в фундаментальной работе акад. Я.Б. Зельдовича [3]. Эти исследования стали классическими и положены в основу современных взглядов на характер закономерности образования окислов азота в двигателях. Общеизвестным считают тот факт, что образование NO не связано непосредственно с реакциями горения, а имеет термическую природу. В основу образования NO положен термический механизм реакции, согласно которому образование NO происходит за фронтом пламени по цепному механизму через атомы кислорода (O) и азота (N), образующихся путем диссоциации молекул.

В многозонных моделях неизученными остаются вопросы кинетики образования окислов азота в зависимости от характеристик топлива и параметров рабочего процесса.

В общем виде превращение рабочей смеси в промежуточные продукты окисления в предпламенных реакциях может быть представлено уравнением кинетики мономолекулярного распада отдельных молекул углеводородного топлива (C_mH_n). Для этих зон характерны кинетические изменения окислов азота.

$$dG_i/dt = A_i \cdot \exp(-E_i/RT) \cdot G_i \quad (1)$$

где G_i – весовая доля i – того отдельного компонента (C, H) в составе i-того топлива; A_i = 10¹³-10¹⁴сек⁻¹ – предэкспонентный показатель (константа) в выражении для скорости мономолекулярного распада, равный частоте внутренних колебаний молекулы; E_i – энергия активации i-того компонента.

Организация процесса сгорания является одной из важнейших задач при образовании окислов азота. Окислитель (воздух) представляет собой смесь химических элементов преимущественно (X – O₂) + βN₂.

Анализ литературных данных позволяет считать наиболее вероятны значения $E = 142-159$ кДж/моль для n – гептана; $E = 188$ для изооктана и $E = 251$ кДж/моль для бензола.

Молекула азота очень устойчива. Энергия диссоциации ее на атомы составляет 943 кДж/моль, поэтому при температуре 3300 °С степень диссоциации составляет лишь около 0,1%. Атомы азота обладают высокой химической стабильностью в определенном интервале температур, не образуя атомы азота.

Эффективность протекания рабочего процесса (РП) поршневого двигателя характеризуется η_t , зависящим от взаимосвязанных между собой конструктивных (ε) и режимных параметров (α). Выражение (2) получено путем преобразования известной зависимости, предложенной акад. Б.С. Стечкиным.

$$\eta_t = 1 - (1/\varepsilon^n) \quad (2)$$

где ε – степень сжатия; n – показатель качества смесеобразования и состава горючей смеси (α), равный $n = 0,25 + 0,45 \alpha$.

Образование окислов азота не зависит от химической природы топлива, но определяется исключительно высокой температурой пламени и не связано непосредственно с реакцией горения. В основу расчета внутрицикловых процессов двигателя положены кинетические представления реагирующих компонентов. Скорость сгорания рабочей смеси может быть представлена выражением (3).

$$Z = -dc/dt = k_o C_b \cdot C_{o_2} = k_o \cdot C_b \cdot C_{o_2} e^{-E/RT} \quad (3)$$

где Z – скорость сгорания, моль/(м³.сек); dc/dt – действительная скорость сгорания, моль/(м³.сек); k – константа скорости реакции; C_b – концентрация топлива в смеси, %; C_{o_2} – концентрация кислорода, %; k_o – константа стехиометрического уравнения; R – газовая постоянная, равная 8,3 Дж/(г.моль °С); T – абсолютная температура газовой среды, К; E – энергия активации постоянная величина для данной химической реакции; $e^{-E/RT}$ – экспоненциальный множитель.

Скорость большинства химических реакций возрастает с повышением температуры. Реагирующей системы. Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть представлено полуэмпирическим уравнением Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4)$$

где A – константа реакции, зависящая от природы вступающих в реакцию веществ, R – газовая постоянная; T – температура; E – энергия активации.

Процесс химического превращения горючих веществ в цилиндре двигателя протекает через ряд элементарных реакций, для которых характерны свои исходные вещества и продукты реакции. Для элементарных реакции действует обобщенная правило химической кинетики и представлена зависимость. Скорость химических реакций в общем виде может быть представлена зависимостью

$$v = k \cdot (N_A)^n \cdot (N_B)^m, \quad (5)$$

где k – константа скорости реакций, независимая от плотности реагентов; N_A , N_B – молярные концентрации веществ (продуктов сгорания); n и m – стехиометрические коэффициенты продуктов сгорания.

В приведенной реакции сгорания рабочей смеси происходит увеличение химической активности ее компонентов. Свободные радикалы существуют очень короткое время 10^{-3} сек. Константа равновесия прямой реакции (k_p) и обратной (k_o) реакции в общем виде может быть представлена известным выражением

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT) \quad (6)$$

где A – стехиометрический коэффициент, константа принималась равной 10^4 ; n – разность между стехиометрическими коэффициентами конечных и начальных газообразных веществ; E – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль К).

Скорость реакции окисления топлива возрастает по экспоненциальному закону, которую можно рассчитать по формулам нормальной кинетической зависимости. При решении поставленных задач проведена экспериментальная проверка основных параметров РП и обоснования возможности использования уравнения бимолекулярных химических реакций. В данной работе использован метод обработки и анализа индикаторной диаграммы, основанные на замене реальных кривых тепловыделения физически обоснованными аппроксимирующими зависимостями. При известном законе подачи топлива относительное количество сгоревшего топлива (x) от общего его количества может быть определено с помощью уравнения И.И. Вибе [4].

Теоретическое обоснование включает разработанный энергетический метод оценки процесса сгорания, основанный на определении скорости выгорания топлива с использованием опытных коэффициентов (продолжительность сгорания, показатели процесса сгорания). Подобный метод позволяет рассчитать индикатор-

ную диаграмму давления в цилиндре в процессе сгорания. По этой диаграмме могут быть определены текущие значения температуры газа в зоне продуктов сгорания и свежей горючей смеси, а также средняя температура в камере сгорания.

Разработанный метод обработки и анализа индикаторных диаграмм основанные на замене реальных кривых тепловыделения физически обоснованными аппроксимирующими зависимостями. Расчетное уравнение выгорания топлива в ДВС с принудительным воспламенением может быть представлено в виде полуэмпирической зависимости

$$X = 1 - e^{-6,9n} \quad (7)$$

где n – показатель экспоненциального множителя равный $n = (\varphi/\varphi_z)^{m-1}$; φ – продолжительность сгорания соответствующей фазы, град ПКВ; φ_z – продолжительность сгорания, град ПКВ; m – показатель процесса сгорания в данной фазе; φ/φ_z – отвлеченное время.

Для определения доли (X) выгоревшего топлива по уравнению необходимо знать численные значения величин m и φ_z . Эти величины нами определены путем обработки экспериментальных индикаторных диаграмм. Семейство кривых (X) в зависимости от величины отвлеченного параметра φ/φ_z для различных показателей параметра m приведено на рис. 1. Показатель характера сгорания (m) следует рассматривать как некоторую величину подобия реального процесса сгорания. Безразмерные характеристики выгорания, представленные на рис. 1, получены расчетным путем в зависимости от изменения m от 0 до 7: 1 – $m = 0$; 2 – $m = 0,25$; 3 – $m = 0,5$; 4 – $m = 1$; 5 – $m = 1,5$; 6 – $m = 2$; 7 – $m = 3$; 8 – $m = 5$; 9 – $m = 7$. Различие механизма выгорания топлива отражается соответствующим изменением m , обуславливающего тот или иной характер кинетической кривой сгорания топлива. Параметр имеет четкую геометрическую интерпретацию и является устойчивой величиной. Упомянутый параметр позволяет определить изменение доли сгорания топлива и характер его выгорания в зависимости φ/φ_z . Полуэмпирическое уравнение сгорания позволяет рассчитать линию сгорания и весь рабочий цикл. Семейство кривых скорости тепловыделения ($dQ/d\varphi$) для ряда значений параметра m , построенных по уравнению и закон сгорания топлива $X = f(\varphi_{ПКВ})$ приведено на рис. 2.

$$(dQ/d\varphi = 6,9 \cdot (1+m) / \varphi / (\varphi/\varphi_z)^m \cdot e^{-6,9n} \quad (8)$$

где n – показатель экспоненциального множи-

теля равный $n = (\varphi/\varphi_z)^{m-1}$. На основании этого соотношения путем обработки экспериментальных диаграмм могут быть получены характеристики тепловыделения. Для нахождения соответствующих коэффициентов необходимо провести обработку характеристик тепловыделения. При рассмотрении кривой скорости тепловыделения можно выделить ряд характерных точек, представленных на рис. 3. Характерными параметрами являются φ_1 , φ_2 , φ_w и φ_z . Где φ_1 – угол от начала активного тепловыделения до достижения первого максимума скорости тепловыделения, град ПКВ; φ_2 – угол от начала активного тепловыделения до достижения второго максимума тепловыделения, град ПКВ; φ_w – продолжительность первой фазы; φ_z – условная продолжительность сгорания, град ПКВ. В момент воспламенения рабочей смеси доля сгоревшего топлива равна $X = 0$. По мере развития реакции величина выгорания топлива может быть представлена кривой 2 (X) и относительной скоростью сгорания $dx/d\varphi$. В дальнейшем можно переходить к действительным параметрам сгорания dc/dt .

Кроме совершенствования системы управления топливоподачей, необходимо обеспечить эффективную работу системы управления углом опережения зажигания (или впрыска топлива). Оптимизационная задача в этом случае зависит

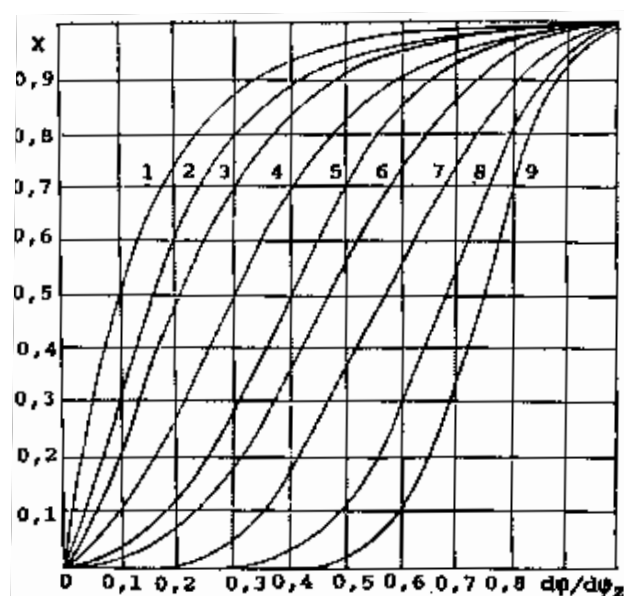


Рисунок 1. Изменение доли (X) сгорания топлива в зависимости от величины параметра $d\varphi/d\varphi_z$: φ – продолжительность процесса сгорания текущей фазы, град ПКВ; φ_z – продолжительность процесса сгорания, град ПКВ; m – безразмерный параметр скорости сгорания рабочей смеси ПКВ; Ψ_z – продолжительность процесса сгорания, град ПКВ.

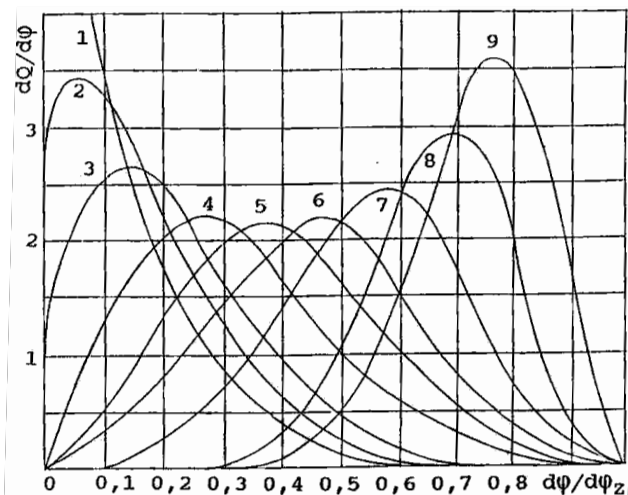


Рисунок 2. Изменение относительной скорости тепловыделения ($dQ/d\phi$) в зависимости от относительной величины продолжительности сгорания ($d\phi/d\phi_z$).

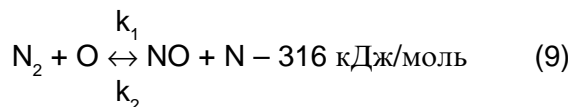
от частоты вращения КВ, режимных (нагрузочных) характеристик и внешних условий.

В поршневых двигателях при сгорании топлива первоначально образуется окись азота (NO), доокисляющаяся в дальнейшем до двуоксида NO_2 и ее полимера N_2O_4 . При изучении тепловых взрывов гомогенных смесей (H_2 , CO , C_2H_4 , CH_4 с кислородом и азотом) акад. Я. Б. Зельдовичем доказана зависимость образования окиси азота от количества кислорода и азота в исходных продуктах и теплоты сгорания. Эта зависимость не имеет связи с химической природой горючего, т. е. она обусловлена термической природой реакции, скорость которой определяется только, температурными факторами независимо от способа осуществления нагрева смеси. Процесс горения в данном случае является лишь средством достижения требуемой температуры для протекания реакций окисления азота. Количество NO_x , выходящих из реакции при экспериментальных исследованиях, меньше равновесного при максимально достигнутой температуре.

Скорость химических реакций оценивали по изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции. Окисление и сгорание углеводородов развивается по типу цепочно-тепловой разветвляющейся реакции. По мере усложнения молекулы углеводородов возрастает число элементарных актов, составляющих цепь реакции сгорания рабочей смеси.

Образование окислов азота в системе выпуска ОГ связано преимущественно с исходным появлением NO , образующейся после завершения термических реакций и осуществляется по уравнению. Согласно современным представле-

ниям окисление азота происходит по обратимой цепной термической реакции. Химическое равновесие этой реакции. С понижением температуры смещается в сторону уменьшения концентрации окислов азота.



Константа прямой реакции может быть определена по формулам $k_1 = 1,26 \cdot 10^{-10} \exp(-38000/T)$, а обратной $k_2 = 10^{-11}$. Полученные результаты расчета констант справедливы в диапазоне температур 2000-5000 и 300-10000 К соответственно. Скорость протекания реакций образования окислов азота имеет вид:

$$v = k_2 \cdot [N_2] \cdot [O_2] = k_2 \cdot K \cdot [N_2] \cdot [O_2]^{1/2} \quad (10)$$

где константа равновесия k равна $k = [O]/[O_2]^{1/2}$

Механизм реакции в значительной мере предопределяет величину выхода окислов азота и зависит от концентрации молекулярного азота и кислорода, а также температуры продуктов сгорания. Решающую роль играет реакция окисления молекулярного азота атомарным кислородом.

Определяющей является реакция, скорость которой зависит от концентрации атомарного кислорода. Выход окислов азота зависит от скорости охлаждения продуктов сгорания. В бедных смесях выход NO_x определяется максимальной температурой взрыва, т. е. кинетикой ее об-

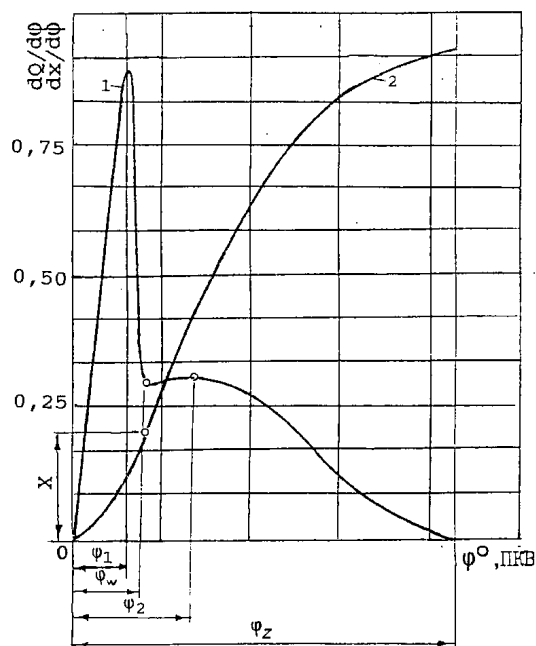
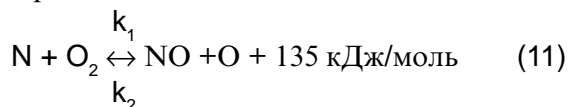


Рисунок 3. Относительные характеристики тепловыделения и скорости сгорания рабочей смеси: 1- dQ/dj ; 2- dx/dj

разования. В богатых горючих смесях выход NO_x не зависит от максимальной температуры взрыва и определяется кинетикой разложения, т.е. «закалкой» образования NO_x .

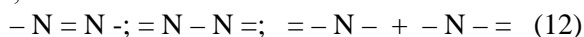
Методика и особенность равновесного кинетического расчета образования NO может быть представлено зависимостью.



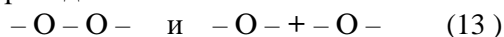
Константа прямой реакции может быть определена по формуле:

$k_1 = 1,06 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-3150/T)$, а обратной $k_0 = 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot [T/300]^{-1,8}$. Параметры констант равновесия справедливы в диапазоне температур соответственно 300–3000 и 200–5000 К соответственно.

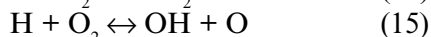
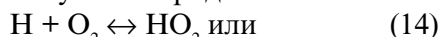
Механизм образования различных соединений окислов азота предопределяется процессами диссоциации молекул азота и кислорода. Реакция диссоциации молекулы азота требует значительной затраты энергии равной 942,5 кДж/моль. При температуре 3300 К степень диссоциации молекулярного азота составляет около 0,1%.



Диссоциация молекул кислорода происходит по приведенной схеме



Кроме того возможен, цепной механизм разложения молекул кислорода



На основании термической теории образования окислов азота в зоне продуктов сгорания кинетический расчет концентрации NO может быть проведен по цепному и бимолекулярному механизму.

Обобщенные параметры, полученные для расчета константы равновесия прямой ($k_{пр}$) химических реакций, и энергии активации ($E_{пр}$), а также порядок реакций ($n_{пр}$) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Реакции и параметры константы равновесия образования NO_x

№	Тип реакции	Константы равновесия		
		$A_{пр}$	$n_{пр}$	$E_{пр}$
1	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$	$3,7 \cdot 10^{13}$	0	0
2	$\text{O} + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$4,9 \cdot 10^{13}$	0	0
3	$\text{N} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}$	$3,5 \cdot 10^{13}$	0	0
4	$\text{N} + \text{OH} \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	0	0
5	$\text{H} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	10800
6	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$3,6 \cdot 10^{13}$	0	24000
7	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	0	24000

Образование NO_x может происходить в основном в цепных реакциях, приведенных в табл. 1.

Образование NO (позиция 1, табл. 1) протекает в виде цепных реакций. В реакции 2 оксид азота образуется при температуре 2000 °С. Окислы азота образуются в КС при температуре 1500-2000°С. В зоне высоких температур сравнительно слабо протекают следующие химичес-

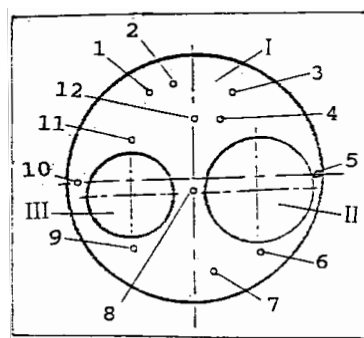


Рисунок 4. Схема размещения датчиков температуры на поверхности камеры сгорания двигателя: I – поверхность КС; II – впускной клапан; III – выпускной клапан; 1-12 – номера датчиков температуры.

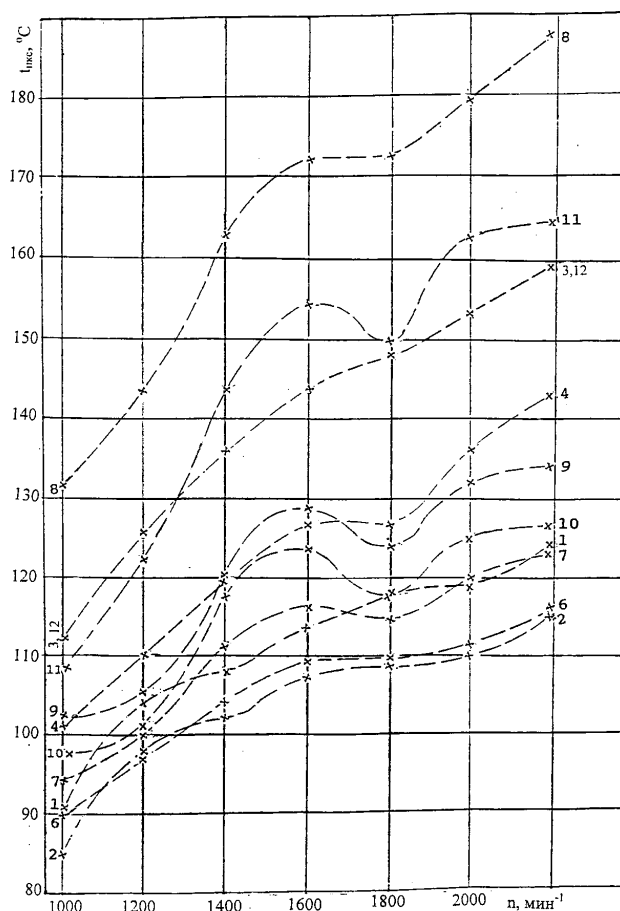


Рисунок 5. Скоростная характеристика камеры сгорания с термометрированием поверхности камеры сгорания: двигатель 8VЧ(12x12); 1-12 – номера температурных датчиков

кие реакции (4-7). Теплота активации реакций разложения и образования NO составляет 360 и 540 Дж/моль соответственно.

Схема размещения датчиков температуры на поверхности КС двигателя приведена на рис. 4. Датчики температуры расположены в наиболее характерных зонах камеры сгорания.

Скоростная характеристика дизеля с термометрированием поверхности приведена на рис. 5. Анализ параметров внешней скоростной характеристики дизеля показывает, что при работе на высокой частоте вращения КВ температура поверхности в зоне впускного клапана ниже, чем в зоне выпускного клапана. Особенно это заметно для точки 8, находящейся в области клапанной перемычки, где разница составляет свыше 60 °С. При работе на газе можно отметить, что перепад температур в различных местах поверхности головки цилиндра ниже, чем в дизельном режиме. Это можно объяснить спецификой сгорания рабочей смеси, имеющей более равномерное, чем дизельное топливо распределение по камере сгорания. Можно отметить, что уровень температур поверхности головки цилиндра при работе на газе, не вызывая опасений.

Высокая температура отдельных элементов цилиндрично-поршневой группы создает предпосылки формирования температурной неоднородности в камере сгорания. Температуру носка распылителя форсунки при больших нагрузках и частотах вращения достигает 300 °С. Снижение температуры распылителя форсунки по мере увеличения расхода топлива вполне зако-

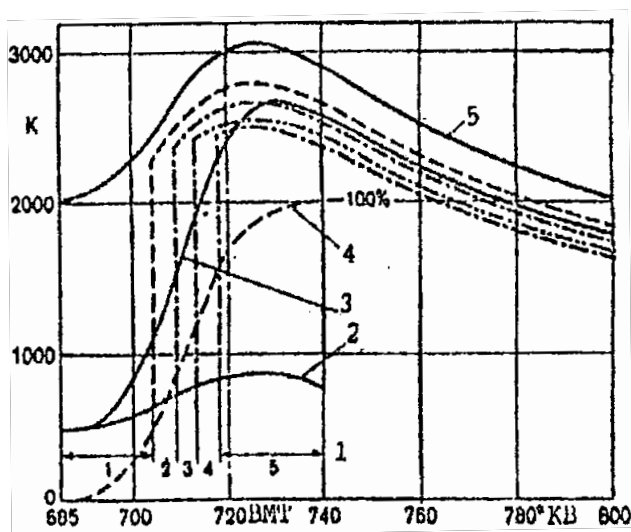


Рисунок 6. Изменение температуры расчетных объемных зон камеры в зависимости от величины угла поворота КВ двигателя

номерно, так как происходит улучшение его охлаждения за счет большего количества подаваемого дизельного топлива.

Изменение температуры расчетных элементов в зависимости от поворота КВ двигателя приведено на рис. 6. Анализ показывает температура продуктов сгорания по отдельным зонам существенно различаются. Высокая температурная неоднородность является причиной появления высоких мгновенных концентраций окислов азота

В технической литературе большое внимание уделено анализу влияния на количественные закономерности образования NO_x в быстрогорящих смесях из-за неравномерности распределения температур в замкнутом объеме, известной под названием Махе-эффекта, названным по имени впервые рассчитавшего его немецкого ученого Махе [5]. Сущность явления заключается в следующем. Процесс горения в замкнутом объеме протекает аналогично процессу распространения пламени от источника зажигания. В ходе горения давление в объеме повышается. При отсутствии теплообмена и перемешивания каждый элементарный объем смеси адиабатически сжигается, затем сгорает, практически при постоянном объеме (так как продолжительность процессов сгорания и распространения пламени несоизмеримы), а уже затем снова сжимается до максимального значения давления в виде продуктов сгорания. Таким образом, горение различных элементарных объемов происходит при различных давлениях. Вследствие этого локальная температура смеси уменьшается по мере удаления элементарного объема от источника зажигания.

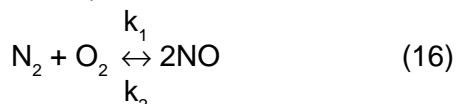
Из-за большой теплоты активации реакции образования NO_x неравномерность температур значительно увеличивает скорость реакции даже при постоянной средней температуре продуктов горения. Теплота активации разложения NO_x меньше теплоты образования и скорость разложения вследствие Махе-эффекта увеличивается в меньшей степени. Наибольшее влияние Махе-эффекта на выход NO_x из реакций оказывается при сгорании от одного постоянного источника зажигания, т. е. в карбюраторных двигателях.

На выброс из реакций NO_x также влияет так называемая «закалка» окислов, т. е. их способность находиться длительное время в неравновесных концентрациях, что характерно для быстронагреваемых и быстроохлаждаемых смесей,

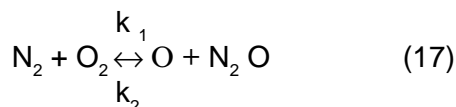
в том числе и для двигателей внутреннего сгорания. Начальное давление увеличивает выброс NO при горении бедных смесей и уменьшает при богатых.

При взрывах бедных сухих смесей на количество образующейся NO_x может оказать влияние небольшая присадка к СО паров воды, что доказано акад. Я.Б. Зельдовичем на опытах с четырьмя смесями азота, кислорода и окиси углерода, избыточным против стехиометрического содержания азота по отношению к кислороду, а концентрация СО по объему соответственно равнялась: в смеси I – 18%, II – 28%, III – 36%.

Согласно современным представлениям окисления азота происходит по обратимой цепной термической реакции. Химическое равновесие этой реакции с понижением температуры смещается в сторону уменьшения концентраций окислов азота. Реакция, по которой происходит разложение NO, имеет вид



Константа прямой реакции (13) может быть определена по формуле $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-10} \cdot 50391/T$, а обратной – $k_2 = 5,1 \cdot 10^{-13} [33664/T]$. Параметры реакций справедливы в диапазоне температур соответственно 300-10000 и 300-10000 К.



Константа прямой реакции может быть определена по формуле $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-10} \exp(-5039/T)$, а обратной – $k_2 = 8,08 \cdot 10^{-33} [1000/T]^2$. Параметры констант равновесия справедливы в диапазоне температур 300-10000 и 200-2500 К соответственно.

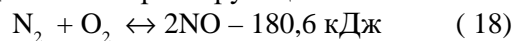
Содержание кислорода в пламени может превышать равновесную концентрацию. Поэтому в расчетной модели может возникать неточность в определении равновесного состояния между содержанием атомарного и молекулярного кислорода, если применять уравнение (9).

Скорость образования окислов азота находится в соответствии с цепным и бимолекулярным механизмом. На эту особенность указывает автор [4]. При этом 90% NO_x образуется по цепному механизму. Скорость реакции (9) является определяющей и зависит от α.

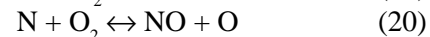
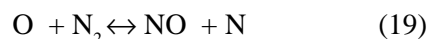
В результате диссоциации молекул O₂ и N₂ на их атомы при высоких температурах, достигаемых за фронтом пламени, образование NO_x может происходить в основном в цепных реак-

циях, приведенных в табл. 1 Образование NO (позиция 1, табл. 1) протекает в виде цепных реакций (позиция 2 и 3). В зоне высоких температур сравнительно слабо протекают химические реакции.

В основу расчета РП положены кинетические представления реагирующих компонентов.



Эта реакция протекает по цепному механизму



Полученное акад. Я. Б. Зельдовичем выражение для скорости окисления азота с наиболее вероятным значением констант имеет вид:

Скорость реакции (20) согласно уравнения (17):

$$dNO/dt = (5 \cdot 10^{11} / \sqrt{O_2}) \exp[-8600/RT] * \\ * \{O_2 N_2 (64/3) * \exp[-43000/RT - [NO]^2]\} \quad (17)$$

где O₂, N₂ и NO – мгновенные концентрации компонентов, моль/л; t – время, сек; T – температура в зоне реакции, К; в фигурных скобках – разность квадратов равновесной T – температура в зоне реакции, К

В скобках представлена разность квадратов равновесия и действительной концентрации NO_x. Таким образом, процесс окисления атмосферного азота имеет цепной механизм, формально подчиняющийся бимолекулярному закону с константой скорости, обратно пропорциональной концентрации кислорода в степени 0,5.

$$[NO] = 8\sqrt{O_2 N_2 / 3} (\exp(-43000/2RT)) \quad (21)$$

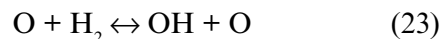
и мгновенной (NO) концентрации окиси азота (1).

Время достижения равновесной концентрации окиси азота

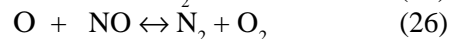
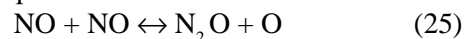
$$\tau_{[NO]} = (2,06 \cdot 10^{-12} / \sqrt{nN_2}) \exp(5300/T) \quad (22)$$

При непосредственном взаимодействии элементов (4000° С) образуется NO, которая при охлаждении легко окисляется далее до NO₂

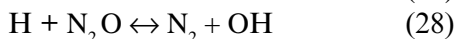
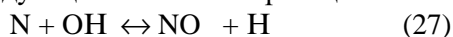
При повышенных температурах протекает реакция



Процессы сгорания углеводородного топлива могут быть представлены химическими зависимостями, характеризующими полное или частичное сгорание углерода с выделением химической энергии топлива.

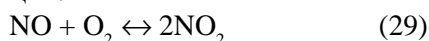


Для оценки влияния радикалов Н и ОН проф. Heywood к основной реакции (позиция 1, табл. 1 добавляет следующие химические реакции:



Для объяснения экспериментальных результатов приоритетными считают различные кинетические реакции образования NO_x

Другие авторы [5] считают определяющей считают реакцию (позиция 2, табл. 1), скорость которой зависит от концентрации O_2 . Однако образование NO не является единственным продуктом окисления азота. Кроме основной реакции окисления азота, одновременно протекает вторичная реакция:

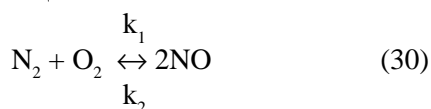


Образование NO_2 происходит на стадии образования NO . Механизм образования NO_2 частично может быть объяснен результатами работы [5].

В процессе окисления N_2 происходит образование NO . Однако уже при отборе проб для замера концентраций происходит их доокисление до NO_2 . Образование NO_2 происходит через промежуточную стадию NO .

Поэтому в экспериментальных условиях концентрации окислов азота целесообразно определять как суммарную концентрацию NO_x

С учетом k_1 и k_2 равновесия прямой и обратной реакций окисления N_2 может быть представлено следующим соотношением

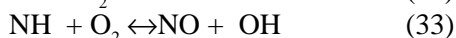
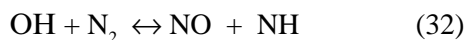


Выражение для расчета скорости образования равновесной концентрации NO через определенный промежуток времени может быть представлено выражением

$$d[\text{NO}]/dt = k_2 [\text{N}_2][\text{O}_2] - k_1 [\text{NO}]^2 \quad (31)$$

Из формулы (29) следует, что текущее значение X может быть определено, если известны начальные концентрации реагирующих компонентов N_2 и O_2 .

При наличии в продуктах сгорания паров воды образование оксида азота может идти по реакциям



Однако доля образования NO по этим реакциям в общем процессе незначительна, поэтому в данной модели не учитывается. Текущее значение X , образующихся NO , в любой момент

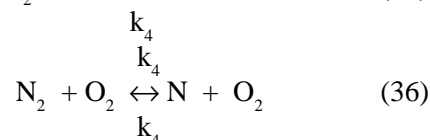
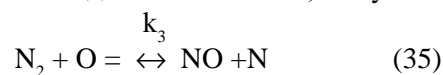
времени может быть представлено дифференциальным уравнением

$$dx/dt = k_2 x \{k_2 [\text{NO}]_0 - x/2 - [\text{O}_2]_0 - x/2\} - k_1 k_2^2 \quad (34)$$

где $k_2 = 5,48 \cdot 10^{13} \exp(-1,07 \cdot 10^5/RT)$;

$k_1 = 2,6 \cdot 10^{13} \exp(-0,63 \cdot 10^5/RT)$;

Если учитывать диссоциацию азота и кислорода и предположить, что все реакции протекают между свободными атомами, получим



При равновесном состоянии концентраций свободных атомов N и O в случае бедных смесей уравнение (9) скорости реакции образования $[\text{NO}]$ примет следующий вид.

$$d[\text{NO}]/dt = k_3 [\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2} - k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}]^{-1/2} \quad (37)$$

где $k_3 = 5,2 \cdot 10^{10} (P/P_0)^{1/2} \exp(-1,12 \cdot 10^5/RT)$

$k_5 = 5,2 \cdot 10^{10} (P/P_0)^{1/2} \exp(-0,72 \cdot 10^5/RT)$

Расчетные значения NO_x совпадают с экспериментальными показателями ДВС с принудительным воспламенением (точность $\pm 3,0\%$).

Продолжительность химических реакций достижения равновесной концентрации NO может быть представлена следующим выражением

$$\tau_{[\text{NO}]} = 2,06 \cdot 10^{-12} (\text{N}_2)^{-1,2} \exp(53750/T) \quad (38)$$

Значение $\tau_{[\text{NO}]}$ при различных температурах газовой среды окисления N_2 приведены в табл. 2. Температура рабочего тела в цилиндре двигателя является определяющим фактором образования окислов азота. При работе на бедных смесях наблюдают увеличение продолжительности фазы воспламенения, подводимой от системы зажигания, и уменьшения периода основного преобразования скрытой химической энергии топлива. Одновременно с этим работа ДВС на бедных смесях сопровождается повышением η_p , обеспечивающим улучшением ТЭ ДВС и снижением NO_x . В зависимости от характеристик сгорания и режимов работы ДВС снижение NO_x достигает 80,0% и более. Последнее может быть объяснено тем, что образование NO_x происходит в послепламенный период рабочего цикла и имеет термическую природу. Пример расчета достижения равновесной кон-

Таблица 2. Значения $t_{[\text{NO}]}$ при различных температурах продуктов сгорания

Параметр	Значение параметра							
	1500	1600	1700	1800	1900	2100	2300	2600
$\tau_{[\text{NO}]}, \text{c}$	8100	900	140	22,9	4,07	0,27	0,031	0,0022

центрации NO представлен в работе [9]. Значения $\tau_{[NO]}$ при различных температурах газовой среды окисления N_2 приведены в табл. 2.

Равновесные концентрации [NO] продуктов сгорания определить с использованием уравнения 35. Зависимость равновесной концентрации для бензовоздушных смесей в зависимости от температуры и концентрации NO приведена в табл. 2.

Различие NO увеличивается при наличии в продуктах сгорания свободного кислорода, т.е. по мере обеднения смеси и зависит от температуры газовой среды. Скорость образования и время достижения равновесной концентрации [NO] зависят экспоненциально от температуры в зоне химических реакций. Концентрация [NO] зависит также в степени 0,5 от концентрации реагирующих компонентов N_2 и O_2 и линейно от времени пребывания продуктов сгорания в зоне высоких температур.

В зависимости от температуры для продуктов сгорания определение равновесных концентраций может быть представлено в виде закономерностей.

Для температуры 1500-1900 К выход [NO] равен

$$[NO] = 57 O_2^{0.5} \exp(-9400/T) \quad (39)$$

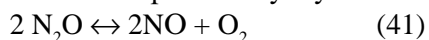
Для температуры свыше 1890 К выход реакции составляет

$$[NO] = 116 O_2^{0.5} \exp(10800/T) \quad (40)$$

По данным акад. Зельдовича Я.Б. энергия активации образования NO превышает величину $5 \cdot 10$ кДж/кмоль. Это означает, что повышение T_{zv} в пределах от 2500 до 2600 К сопровождается при прочих равных условиях увеличением скорости химической реакции в 2,6 раза, а снижение T_z в пределах от 2500 до 2300 К ведет к уменьшению образования NO в восемь раз.

В этом случае одни реакции протекают непосредственно в цилиндре двигателя, завершаясь их закалкой, а другие – в окружающей среде путем взаимодействия с H_2 или O_3 . Механизм заделки компонентов NO_x по различным причинам изучен не в полной мере.

Химическая реакция разложения двуокиси азота (N_2O), исследованная Боденштейном, разбивается по наиболее вероятному пути



Скорость разложения может быть определена по уравнению

$$-d[NO_2] = k [NO_2]^2 \quad (42)$$

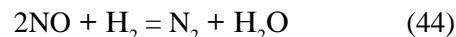
Константа скорости разложения (k_1) может быть вычислена по соотношению

$$\log k_1 = -5808/t + 0,5 \log T + 11 \quad (43)$$

где T – температура газовой среды, К.

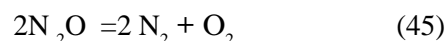
Например, скорость разложения двуокиси азота при температуре 600 К составляет $510 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, что свидетельствует о мономолекулярном механизме реакции.

Возможная реакция между H_2 и N_2 в интервале температур 1500 К количественно осуществляется по схеме



Одновременно с этим протекают побочные реакции образования NO.

Разложение закиси азота N_2O представляет собой механизм мономолекулярной реакции

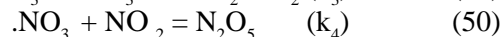
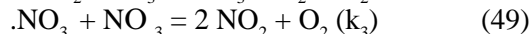
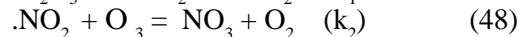
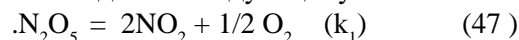


Скорость разложения закиси равна $k_2 = 5,5 \cdot 10^5$ и $k_1 = 6,0 \cdot 10^5$ при температуре 1100 К.

Скорость образования закиси может быть определена по соотношению

$$k = 4,2 \cdot 10^9 \exp(-53000/RT) \quad (46)$$

Наиболее сложный механизм протекания химических реакций связан с пятиокисью азота (N_2O_5), для анализа которого могут быть получены эмпирические уравнения. Система реакций может быть сведена к следующему



Условия квазистационарности протекания химических реакций могут быть представлены традиционным способом, позволяющим определить NO_3 и NO_2

$$d[NO_3]/dt = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_3]^2 - k_4[NO_3][NO_2] = 0 \quad (51)$$

Условия образования NO_2 могут быть представлены уравнением

$$d[NO_3]/dt + d[NO_2]/dt = 2 k_1[N_2O_5] - 2 k_4[NO_3][NO_2] = 0 \quad (52)$$

Складывая уравнения (49) и (50), получим следующее соотношение

$$d[NO_3]/dt = k_2^* [NO_2]^* [NO_3] - k_3^* [NO_3]^2 - k_4^* [NO_3]^* [NO_2] = 0 \quad (53)$$

Путем преобразования уравнения (54) получим следующую зависимость.

$$[NO_3]^3 + (k_1/k_2 [NO_3] [N_2O_5] - (k_1 k_2/k_3 k_4 [N_2O_5][O_3]) = 0 \quad (54)$$

Приближенное решение кубического уравнения позволяет получить следующее соотношение.

$$[NO_3] = (k_1 k_4 / k_2 k_3) [N_2O_5][O_3](1 - \beta_d) \quad (55)$$

где β_d – коэффициент диссоциации.

Аналогично можно определить NO_2 с такой же степенью точности.

$$[\text{NO}_2] = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] / k_2 [\text{NO}_3]^2 = \{k_1^2 k_3 / [\text{N}_2\text{O}_5]^2 / k_2 k_4^2 [\text{O}_3]\}^{1/2} (1 + \beta_d) \quad (56)$$

Аналитические зависимости позволяют расчетным путем определить концентрации реагирующих компонентов NO_x в ОГ ДВС с принудительным воспламенением.

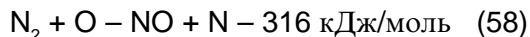
Для оценки относительного изменения концентрации окислов азота при изменении параметров внутри цилиндров может быть принята формула:

$$d(\text{NO})/dt = A \cdot T^n \cdot [(\exp[-E/RT]) \cdot P \cdot (\alpha - 1/\alpha)] \quad (57)$$

Отношение E/R принималось равным $21200[4] \text{ A}=10^4$

Обобщенные параметры реакционно-кинетических реакций получены для расчета константы равновесия прямой и обратной реакций k_n и k_o :

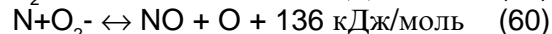
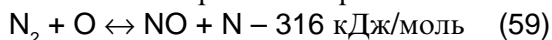
Образование окислов азота в системе выпуска ОГ связано преимущественно с исходным появлением NO , образующейся после завершения термических реакций и осуществляется по уравнению.



На основании термической теории образования окислов азота в зоне продуктов сгорания кинетический расчет концентрации NO может быть проведен по цепному – реакции механизму.

Расчет процесса образования и выгорания сажи в дизелях затруднено. Поэтому вводится число опытных коэффициентов, что снижает ценность таких расчетов.

Методика и особенность расчета равновесного состава продуктов сгорания и неравновесного кинетического расчета образования NO .



Скорость протекания реакций образования окислов азота

$$v = k_2 [\text{N}_2] [\text{O}_2] = k_2 K [\text{N}_2] [\text{O}_2]^{1/2} \quad (61)$$

где константа равновесия K равна $K = [\text{O}]/[\text{O}_2]^{1/2}$

Определяющей является реакция, скорость которой зависит от концентрации атомарного кислорода. Выход окислов азота зависит от скорости охлаждения продуктов сгорания. В бедных смесях выход NO_x определяется максимальной температурой взрыва, т. е. кинетикой ее образования. В богатых горючих смесях выход NO_x не зависит от максимальной температуры взрыва и определяется кинетикой разложения, т. е. «закалкой» образования NO_x .

Температура самовоспламенения для стехиометрических соотношений находится в пределах $500-510 \text{ }^\circ\text{C}$, Период задержки воспламенения при $T > 1100\text{K}$ может быть рассчитан по формуле:

$$\tau_b = [(210^{-8})/P] \cdot e^{(70000/RT)} \quad (62)$$

где P – давление, кгс/см^2 ; T – температура.

Содержание кислорода в пламени может превышать равновесную концентрацию.

Поэтому возникает неточность в определении равновесного состояния между содержанием атомарного и молекулярного кислорода, если применять уравнение (10).

Образование NO и других основных продуктов сгорания CO , O_2 , H , OH , H_2 и O , полученных на основе химико-кинетических реакций, показаны на рис. 7. Равновесные молярные концентрации упомянутых компонентов существенно зависят от времени и достигают соответствующих значений через $\tau_p = 1..4$ мсек. Достижение молярных равновесий концентраций NO_x происходит значительно медленнее по сравнению с равновесными концентрациями CO , O_2 , H , OH , H_2 и O реагирующих компонентов, т. е. $\tau_p = 6,0$ мсек.

В основу расчета РП положены кинетические представления реагирующих компонентов.

Равновесные концентрации $[\text{NO}]$ можно определить с использованием уравнения

$$d[\text{NO}]/dt = k_3 [\text{N}_2] [\text{O}_2]^{1/2} - k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^{-1/2} \quad (63)$$

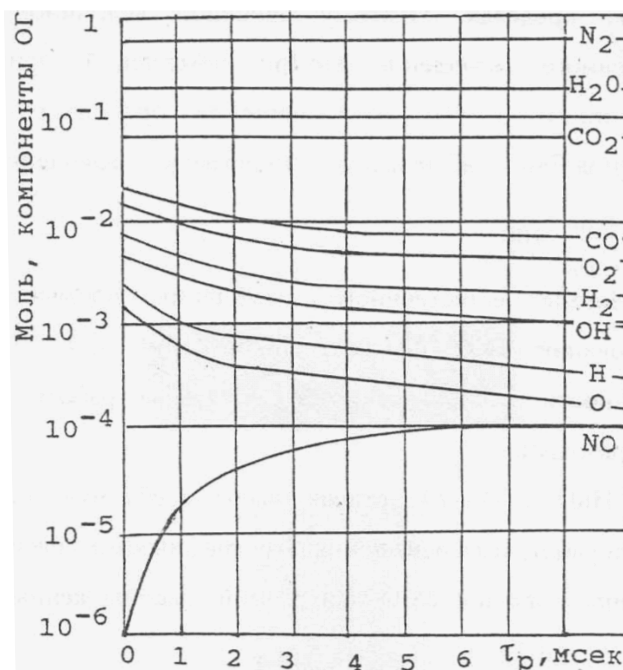


Рисунок 7. Равновесные концентрации ВВ в ОГ с принудительным воспламенением.

где $k_3 = 5,2 \times 10^{10} (P/P_0)^{1/2} \exp(-1,12) 10^5/RT$
 $k_5 = 5,2 \times 10^{10} (P/P_0)^{1/2} \exp(-0,72) 10^5/RT$

Расчетные значения NO_x совпадают с экспериментальными показателями двигателя с принудительным воспламенением (точность $\pm 3,0\%$).

Различие NO увеличивается при наличии в продуктах сгорания свободного кислорода, т.е. по мере обеднения смеси и зависит от температуры газовой среды. Скорость образования и время достижения равновесной концентрации $[NO]$ зависят экспоненциально от температуры в зоне химических реакций. Концентрация $[NO]$ зависит также в степени 0,5 от концентрации реагирующих компонентов N_2 и O_2 и линейно от времени пребывания продуктов сгорания в зоне высоких температур

При обосновании концепции модернизированного РП бензинового двигателя характеризовался гомогенным зарядом и увеличенной $\epsilon = 9,4$. Традиционный РП базировался на штатной системе питания и КС. Экспериментальные исследования модернизированного РП обеспечивают смещение $\alpha_{зк} = 1,06$ в сторону более бедных смесей $\alpha_{зк} = 1,25$. Гомогенность заряда позволяет наиболее эффективно решить проблему обеднения горючей смеси. Переход на новый РП обеспечивает увеличение η_t на 3,5% по отношению к штатному РП, а снижение g_e достигает 15%.

Максимальная концентрация NO_x в ОГ модернизированного ДВС в два раза больше, чем у штатного. Однако при $\alpha = \alpha_{зк}$ в два раза меньше по сравнению со штатным. Выброс $C_m H_n$ у модернизированного ДВС во всем диапазоне меньше, т. к. более полно участвует в процессе сгорания.

Экономические и энергетические характеристики ДВС в значительной степени зависят от скорости протекания взаимосвязанных фаз сгорания и распределения фронта пламени в КС. В основу разработанной концепции, учитывающей одновременное снижение NO_x и $C_m H_n$, положены подходы стабильности процесса сгорания при $\alpha \geq 1,5$. Равновесные концентрации $[NO]$ можно определить с использованием уравнения

$$d[NO]/dt = k_3 [N_2] [O_2]^{1/2} - k_1 [NO]^2 [O_2]^{-1/2} \quad (63)$$

где $k_3 = 5,2 \times 10^{10} (P/P_0)^{1/2} \exp(-1,12) 10^5/RT$
 $k_5 = 5,2 \times 10^{10} (P/P_0)^{1/2} \exp(-0,72) 10^5/RT$

Математическая модель оценки выхода NO_2 в ОГ получена с учетом уравнений 8 и 10

Основными реакциями образования окислов азота является предложенный Н.Н. Семей-

новым и разработанный Зельдовичем цепной механизм окисления

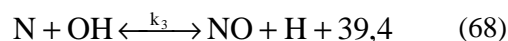
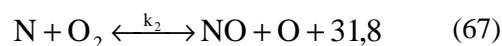
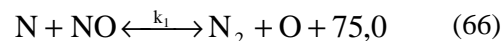
Образование окислов азота происходит после окончания горения топлива и ее выход меньше равновесного количества при максимально достигнутой температуре. Кинетика образования может быть представлена дифференциальным уравнением

$$dNO/dt = R\{[NO]^2 - [NO]\} \quad (64)$$

$$dNO/dt = (5 \cdot 10^2 [N_2]) \{ (1 - dNO/dt = R\{[dNO/dt = R\{[NO]^2 - [NO]\} O_2^2 / [NO]^2 * \exp(-149000/RT) \} \quad (65)$$

где t - время пребывания при температуре $T(K)$, $[N]$ и $[O_2]$ - процентное содержание азота и кислорода; $[NO]_t$ и $[NO]_p$ - концентрация NO (ppm) во времени (t) и в равновесии. Можно расширить механизм Зельдовича образования окислов азота.

В работе David R. Nighingale был совершенствован и расширен механизм Зельдовича Я.Б. по образованию окиси азота. В этой работе рассмотрен механизм между N и OH .



где k_1, k_2, k_3 - константы равновесия
 $k_1 = 2,0 \cdot 10^{-11} \exp(-7,1/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
 $k_2 = 2,0 \cdot 10^{-11} - 314/T \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
 $k_3 = 4110^{13} - \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$

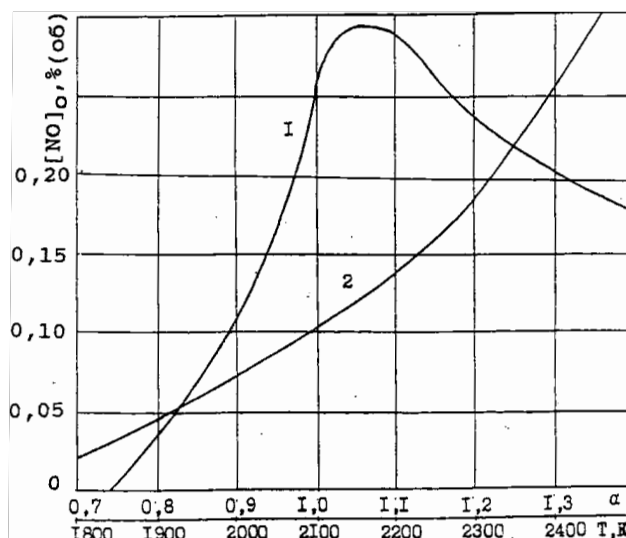


Рисунок 8. Влияние d и T на содержание $[NO]$ в ОГ: 1- α ; 2- T, K

Величина R – равновесное состояние соответствующей реакции может быть представлена.

$$R_1 = k_1 * [N]_o * [NO]_o \quad (69)$$

Индекс o – равновесное состояние.

Зависимость равновесной концентрации для бензиновоздушных смесей в зависимости от температуры ОГ и концентрации NO приведена на рис. 8.

Различие NO увеличивается при наличии в продуктах сгорания свободного кислорода, т. е. по мере обеднения смеси и зависит от температуры газовой среды. Скорость образования и время достижения равновесной концентрации [NO] зависят экспоненциально от температуры в зоне химических реакций. Концентрация [NO] зависят также в степени 0,5 от концентрации реагирующих компонентов N_2 и O_2 и линейно от времени пребывания продуктов сгорания в зоне высоких температур. Механизм реакции предопределяет зависимость выхода окислов азота от концентрации молекулярного азота при сжигании топлив рассматривается снижение температурного уровня и уменьшение коэффициента избытка воздуха (рис. 8).

ВДВС образование оксидов азота удобнее вести не по времени, а по углу поворота кривошипа KB [7]. В этом случае расчетное дифференциальное уравнение для скорости образования окислов азота (по углу кривошипа KB) имеет сложный вид.

Предложенное расчетное дифференциальное уравнение может быть представлена зависимостью

$$d [NO]/dt = A * K * ([N_2] [O_2]) * \exp(-E/RT) \quad (70)$$

где С – постоянная величина; функциональный показатель $K = f(\alpha, n, P, T)$, содержащий α – коэффициент избытка воздуха; P и T – давление и температуры в цилиндре МПа и К; n – частота вращения KB, мин⁻¹; ($[N_2] [O_2]$) – равновесные молекулярные концентрации азота и кислорода.

Выражение получено на основании представления физического процесса образования окиси азота в виде реакции N и O, скорость ко-

торой пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ и концентраций зависимости NO_x от температуры и давления.

Расчетные значения NO_x совпадают с экспериментальными показателями двигателя с принудительным воспламенением (точность $\pm 3,0\%$).

Более совершенными являются термодинамические методы, так как они позволяют определить равновесный состав продуктов сгорания. Расчет равновесного состава продуктов сгорания широко используют для ДВС, позволяющего учитывать параметры диссоциации. Подобный метод позволяет определить концентрацию молекулярного и атомарного кислорода для $\alpha \cdot 1,0$.

Экологическая модель учитывает концентрацию NO в продуктах сгорания, скорость их образования и продолжительность реакции. Кинетические реакции окисления азота в значительной степени зависят от температуры продуктов сгорания и концентрации свободного кислорода. Для инженерных расчетов рекомендованы константы скоростей химических реакций между продуктами сгорания углеводородных топлив и атмосферным азотом. подтверждена бимолекулярность обратимой реакции окисления азота; разработана ее математическая теория; рассчитаны и сравнены с экспериментальными данными константы скорости реакций. Для доказательства бимолекулярности механизма найденных констант скорости прямой и обратной реакций рассмотрен цепной механизм окисления азота

Разработанная многозонная модель образования окислов азота учитывает термическую неравномерность продуктов сгорания в КС. Мгновенные образования окислов азота существенно превышают равновесные, наступающие после завершения процесса сгорания. В качестве мероприятий по снижению окислов азота при сжигании топлив следует снижать максимальную мгновенную температуру в отдельных зонах КС и одновременно с этим следует уменьшать коэффициент избытка воздуха.

Список использованной литературы:

1. В. А Звонов А М Савенков. Двухзонная математическая модель процесс сгорания в газодизеле с разделенной подачей метана. ИРЦ Газпром 1988 с 3-15.
2. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. –Л.: Недра, 1988.-312 с.
3. Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк–Каменецкий Д.А. Окисление азота при горении. М-Л, Изд. АН СССР, 1947, 148 с.
4. И.И. Вибе. Новое о рабочем цикле двигателя. -М-Л. Машгиз. -1962, 271 с.
5. Малов Р В Ерохов В И В. А Щетина Автомобильный транспорт и защита окружающей среды. М Транспорт 1982 .-200 с.
6. David R.A. Nighingale Fundamental investigation into the problem of NO Formation in Diesel Engines.-SAE prep.1975/-N750848.,17 ppm.
7. В.А.Звонов. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. -М.: Машиностроение, 1981. – 160 с.
8. Stefan Gros.Marine emission legislation// Wartslia Diesel Group. MarineNews.1994, N7.:p 37-38.
9. Лавров Н.В., Розенфельд Э.И., Хаустович П..М. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. .М. Metallургия, 1981., 240 с.