

Д. А. Ибрагимова, Р. Р. Гадельшин, А. А. Артыков

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК, РЕГУЛИРУЮЩИХ ПРОЦЕСС САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ТОПЛИВ

Ключевые слова: период задержки воспламенения, цетановое число, промотор самовоспламенения, присадка, механизм.

Представлено влияние присадок на период задержки воспламенения дизельного топлива. Рассмотрен механизм окисления углеводородов дизельного топлива под действием присадок, подробно обсуждено действие самых распространенных присадок: нитратов и пероксидов. Упомянут оптимальный режим промотирования. Показана актуальность эффективной организации процессов горения с целью рационального использования топлива.

Keywords: ignition delay period, cetane number, promoter, cetane additive, mechanism.

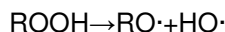
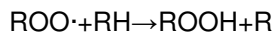
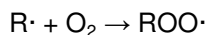
Shown the effect of additives on the ignition delay period of diesel fuel. Shown the mechanism of oxidation of hydrocarbons under the influence of diesel fuel additives, discussed in detail the action of the most common additives: nitrates and peroxides. Said about the optimal mode of promotion. Shown the urgency of effective organization of combustion processes for the rational use of fuel.

В оценке влияния физических свойств топлива на период задержки воспламенения мнения исследователей расходятся [1-4]. Одни считают, что длительность периода задержки воспламенения зависит в основном от химического состава топлива и практически не зависит от физических свойств. Другие, наоборот отдают предпочтение физическим свойствам. Большинство исследователей считает, что длительность периода задержки воспламенения зависит как от химических, так и от физических свойств топлива.

Период задержки воспламенения (ПЗВ) топливо-воздушной смеси в значительной степени определяет мощностные и экономические показатели двигателя с воспламенением от сжатия. [1] Известно много средств регулирования ПЗВ, однако для большинства из них требуется либо конструктивные изменения двигателя, либо изменения физико-химического состава топлива. Вместе с тем использование присадок для этих целей позволяет совершенно по-другому и весьма эффективно сокращать ПЗВ, причем присадки увеличивают вязкость топлив, уменьшают токсичность отработавших газов и улучшают рабочий процесс в целом [3,4]. Межмолекулярное взаимодействие присадок с молекулами топлива обуславливают совместимость, синергизм или антогонизм между ними, что непосредственно осуществляет влияние на эксплуатационные свойства топлива и поведение его при сгорании [5]. Существует мнение [6], что дизельные топлива следует рассматривать как топливные дисперсные системы, обладающие гетерогенностью и дисперсностью.

Цетаноповышающие присадки, увеличивающие полноту сгорания, действуют на всех стадиях горения. Основной их эффект заключается в экономии топлива.

Воспламенение углеводородов всегда завершается превращением CO и CO₂, однако это – не единственная конечная реакция. На схеме (1) показано окисление углеводородов [1]:



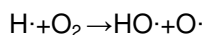
В результате реакций окисления всегда образуется оксид углерода, который затем превращается в диоксид углерода по цепному механизму. Несмотря на большое значение процесса окисления CO, многочисленные исследования этой реакции не привели к однозначным результатам [1].

Масс-спектрометрический анализ продуктов окисления гексана воздухом в машине адиабатического сжатия показал, что предпламенный процесс начинается с образования пероксидов при примерно 220 С. В дальнейшем в продуктах предпламенных процессов появляется формальдегид, а с повышением давления и температуры отмечены непереломные углеводороды в небольших концентрациях. Перед возникновением пламени резко возрастает количество ацетилена и водорода; одновременно идет накопление CO, CO₂ и H₂O, а во многих случаях свободного углерода. Следовательно, воспламенение способствует появлению оксида углерода, непереломных углеводородов и свободного углерода. Дальнейшие превращения всех этих продуктов зависят от продолжительности горения, от газодинамических параметров, от тепло- и массообмена в камере сгорания.

Завершающей стадией превращения углеводородов является догорание оксида углерода, всегда присутствующего в смеси продуктов окисления. Процесс оксида углерода и определяет время полного превращения топлива в конечные продукты сгорания. Присутствие углеводородов сильно тормозит окисление CO вследствие того, что атомы водорода, ведущие цепь окисления, присоединяются к молекулам углеводорода, образуя алкильные радикалы. В камере сгорания всегда

имеются водяные пары, и в механизме окисления СО они играют важную роль.

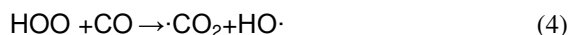
Механизм окисления СО тесно связан с механизмом окисления водорода (2):



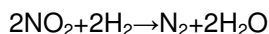
Также имеет место и следующая реакция:



В этом случае следует ожидать продолжения реакции, т.е.:



Окисление СО водяными парами идет в присутствии диоксида азота:



Далее протекает реакция разложения СО:



При температурах от 400 до 900⁰С полного разложения не наблюдается. Однако в процессе восстановления железа из его оксидов уже при невысоких температурах идет очень интенсивное разложение оксида углерода. Оксид углерода - не единственный продукт предпламенного окисления; параллельно с СО образуется также ацетилен. Процесс образования ацетилена, наблюдаемый в условиях многостадийного воспламенения даже в очень бедных смесях, обуславливает выделение свободного углерода, а следовательно, образование дыма при «стук» в двигателе.

При избытке горючего имеющиеся свободные радикалы инициируют процессы полимеризации, а высокомолекулярные углеводороды затем разлагаются до твердого углерода и водорода (ацетилен является последним продуктом, который появляется перед образованием свободного углерода).

Возникновение горения всегда есть результат самоускорения химической реакции [1,6], который становится возможным только при наличии определенных условий, создаваемых внешним источником, например сжатием смеси или более энергетически выгодным распадом присадки.

В определенных условиях тепловыделение может превышать теплотери (осуществляется режим саморазогрева системы), что приводит к еще более интенсивному тепловыделению из-за увеличения скорости химической реакции. Взрыв наступает вследствие экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры независимо от природы инициирующих процессов. Такова природа теплового самовоспламенения.

Причина чисто цепного взрыва заключается в непрерывном, лавинообразном увеличении числа

активных центров, ведущих химические превращения [1,5].

В механизме распределения детонационных волн диффузия и теплопроводность не существенны, поскольку характерные времена самовоспламенения и сгорания за ведущей ударной волной настолько коротки, что они не успевают в значительной степени повлиять на распространение детонации. Все эти явления в наибольшей степени проявляются при распространении ламинарных и турбулентных пламен. Все разнообразие механизмов распространения волн горения не зависимо от условий объединяет явление, имеющее, зачастую, различную природу, это воспламенение.

Основной экспериментально измеряемой характеристикой является задержка воспламенения (период индукции), которая представляет собой время, протекающее между моментом установления в смеси заданных значений температуры и давления и началом интенсивного резкого самоускорения реакции [5].

Горение процесс быстрый, однако скорости иногда недостаточно и она ограничивает технические возможности разного рода устройств. Химические реакции можно ускорить введением промоторов [1,2].

Введение промоторов самовоспламенения в топливо представляется одним из способов управления горением, в силу их способности изменять такую важнейшую для переходных процессов горения характеристику, как задержка самовоспламенения.

Согласно исследованиям российских и зарубежных ученых [4], введение небольших количеств перекисей и альдегидов, являющихся активными промежуточными продуктами окисления углеводородов, заметно увеличивается скорость химической реакции, как при медленном окислении углеводородов, так и при самовоспламенении, особенно сильно в холоднопламенной области.

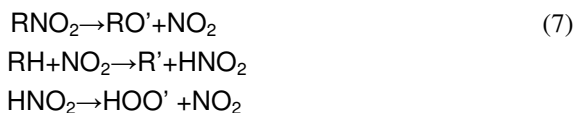
Взаимосвязь цепной и тепловой природы самовоспламенения заключается в том, что скорость стадии продолжения цепи пропорциональна концентрации активных центров.

Показано [5], что конкуренция реакций, отвечающих за возникновение активных центров (зарождение цепи, разветвление цепи, реакция промотора), и реакции, отвечающей за их гибель, играют решающую роль в накоплении активных центров и обеспечивают определенный средний уровень их концентрации в течение периода индукции, тем самым, проявляя цепной характер самовоспламенения. Эти же реакции регулируют время выхода реагирующей системы на уровень квазистационарной концентрации радикалов.

Соотношение характеристик конкурирующих стадий и стадии продолжения цепи обуславливают возможность существования двух типов систем, в которых возможен оптимальный режим промотирования, и систем, в которых такой режим невозможен.

Механизм действия цетанопо-вышающих присадок заключается не в подавлении

предпламенных реакций, как в случае антидетонаторов, а наоборот, в их ускорении и способствовании разветвлению окислительных цепей и образованию новых реакционных центров, вследствие замены первичной реакции разложения углеводорода топлива более выгодной в энергетическом отношении реакцией разложения присадки:



Радикалы HOO содействуют накоплению пероксидов, HO способствуют развитию цепей окисления, а NO₂ и NO принимают участие в возникновении дополнительных центров высокотемпературного воспламенения [1].

Принцип действия промоторов воспламенения объясняют легким распадом молекул по связям O—O и O—N с невысокой (около 150 КДж/моль) энергией активации. Образующиеся свободные радикалы инициируют воспламенение топлива.

Органические пероксиды легко расщепляются на радикалы, инициирующие предпламенные процессы горения топлива, поэтому они вызывают постоянный интерес у разработчиков. Преимущественно это пероксиды и гидропероксиды алкилов, производные органических пероксикислот. В присутствии 0,01-0,05% пероксидов цетановое число возрастает на 10-15 ед [4]. В настоящее время не существует однозначного механизма действия

алкилпероксидов как промоторов самовоспламенения дизельного топлива [5].

Существует также мнение [6], что механизм действия любых присадок в дизельном топливе – это механизм повышения стабильности их дисперсной системы

Эффективная организации процессов горения топлива является актуальной задачей на сегодняшний день в связи с тем, что может дать существенную экономию энерго-ресурсов. Развитие фундаментальных представлений о механизмах само-воспламенения дизельного топлива в присутствии перспективных промоторов вносит существенный вклад в становление прикладных исследований, посвященных созданию эффективных и экологически безопасных пакетов присадок.

Литература

1. М.О. Лернер, Химические регуляторы горения моторных топлив. –М.: Химия, 1979 г. С. 103, 151-153;
2. Д.А. Халикова, Т.С. Меньшикова, *Вестник КГТУ*, 2, 110-112 (2011);
3. Д.А. Халикова, Т.С. Меньшикова, *Вестник КНИТУ*, 9, 226-227 (2012).
4. Т.С. Меньшикова, Д.А. Халикова, *Вестник КНИТУ*, 19, 141-142 (2012)
5. А. А. Борисов, В.М. Заманский, В.В. Лисянский, Г.И. Скачков, К.Я. Трошин, *Хим. Физика*, 6, 1, 100-112. (1987)
6. С.Т. Башкатова, И.Н. Гришина, Л.А. Смирнова, И.М. Колесников, В.А. Винокуров // *Химия и технология топлив и масел*, 5, 11-13 (2009)