

РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ БОЛЬШОЙ ЭНЕРГИИ

В.Г. Камалтдинов, Г.Д. Драгунов, С.С. Никифоров

RESULTS OF CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF DECAY PRODUCT OF HYDROCARBON FUEL BY MEANS OF HIGH POWER ELECTRIC DISCHARGE

V.G. Kamaltdinov, G.D. Dragunov, S.S. Nikiforov

Экспериментально исследована возможность подготовки к сгоранию топлива в двигателях внутреннего сгорания электрическим разрядом большой энергии. Приведены результаты хроматографического анализа продуктов распада различных углеводородных топлив при электроразряде в среде аргона. Получены идентичные легкие активные компоненты продуктов распада, способные интенсифицировать процессы воспламенения и сгорания.

Ключевые слова: электрический разряд, углеводородное топливо, хроматограмма, хроматографический анализ, процесс сгорания.

Possible of combustion generation of fuel was pursued research experimentally for internal combustion engine with high power electric discharge. Were are results of chromatographic analysis of decay product of various hydrocarbon fuels by means of electric discharge in argon. Was got identical light active components of decay products, which make for intensification of ignition and combustion.

Keywords: electric discharge, hydrocarbon fuel, chromatogram, chromatographic analysis, process of combustion.

Для форсированных транспортных дизелей характерны широкие диапазоны режимов работы и параметров окружающей среды при эксплуатации. Это приводит к значительным изменениям температуры и давления в цилиндре в период подачи, подготовки и воспламенения топлива, влияет на пусковые качества, мощностные и топливно-экономические параметры дизеля.

Одним из возможных путей обеспечения надежного воспламенения в дизеле независимо от температуры рабочего тела является быстрый подвод энергии в топливо, например, электроразрядом. Поэтому целью проведенного исследования являлось определение возможности снижения зависимости процессов подготовки и воспламенения углеводородного топлива от параметров рабочего тела в цилиндре путем осуществления электроразряда в жидком топливе.

Различный состав продуктов распада жидкого топлива при электроразряде возможен в связи со сложным химическим составом исходного продукта, а также в зависимости от режима и параметров разряда. Предельными продуктами распада являются водород и твердый углерод. Однако возможно получение промежуточного продукта распада. Например, в [1] приводятся сведения о реакциях электрокрекинга исходного сырья – бензина прямой гонки с температурным пределом кипения 160...200 °С и целевыми продуктами: ацетиленом и этиленом. При этом отмечают «критичность реакций разложения к жестким условиям энергоснабжения», связанные с этим трудности реализации способа и ограничения на технологическое и электротехническое оборудование.

Даже в простейших случаях, например при электрокрекинге метана в ацетилен, [2] установлено протекание одновременно с основной реакцией других, в том числе образование этилена, этана, диацетилена, элементарных водорода и углерода, причем промежуточные продукты в свою очередь подвергаются крекингу. Таким образом, конечные результаты являются суммарным итогом целого ряда элементарных процессов, протекающих по простейшим кинетическим

механизмам. В условиях дизеля следует добавить еще влияние изменения давления и температуры топлива и других условий реакции. Поэтому стабильный состав продуктов реакции может быть обеспечен лишь при получении конечных продуктов – углерода и водорода. В иных случаях химический состав продуктов может меняться в зависимости от скоростных нагрузочных режимов работы двигателя, атмосферных условий, теплового состояния топлива и поверхностей деталей, вида топлива.

Целесообразность получения конечных продуктов является спорной. Сжигание водорода не представляет особых трудностей, протекает интенсивно по средним скоростям, имеет малые начальные скорости с последующей их интенсификацией [3]. Опасение вызывает сжигание углерода, которое может происходить с малыми скоростями. Например, в [4] высказывается распространенное мнение о том, что в условиях дизеля выделение свободного углерода при нагреве высокомолекулярных соединений парафиновой группы приводит к ухудшению полноты сгорания топлива. С другой стороны, исследования рабочего тела в цилиндре дизеля, выполненные с использованием лазера [5], показали, что свободный углерод всегда образуется уже в начале сгорания и затем его содержание уменьшается вследствие выгорания. Известны также работы, показывающие возможность сжигания в условиях дизеля пылеугольных топлив, представляющих собой микроконгломераты твердого углерода.

Авторами настоящей статьи разработана и изготовлена специальная дизельная электроразрядная топливная аппаратура, которая обеспечивала как дозированную подачу топлива, так и его воспламенение. Электроразрядная форсунка с поверхностным разрядом, входящая в состав этой топливной аппаратуры, обеспечивала надежное воспламенение топлива в камере сгорания дизеля при напряжении от 2 кВ и энергии разряда от 20 Дж. Однако процессы, происходящие при этом в топливе, были фактически неизвестны. К тому же в открытой печати отсутствовали сведения о составе топлива при поверхностном импульсном электроразряде в условиях дизеля.

Целью исследования являлось определение возможности снижения зависимости процессов подготовки и воспламенения углеводородного топлива от параметров рабочего тела в цилиндре путем осуществления электроразряда в жидком топливе. Экспериментальное исследование по электроразрядной обработке углеводородных топлив электрическим разрядом производилось на безмоторном стенде [6] (рис. 1).

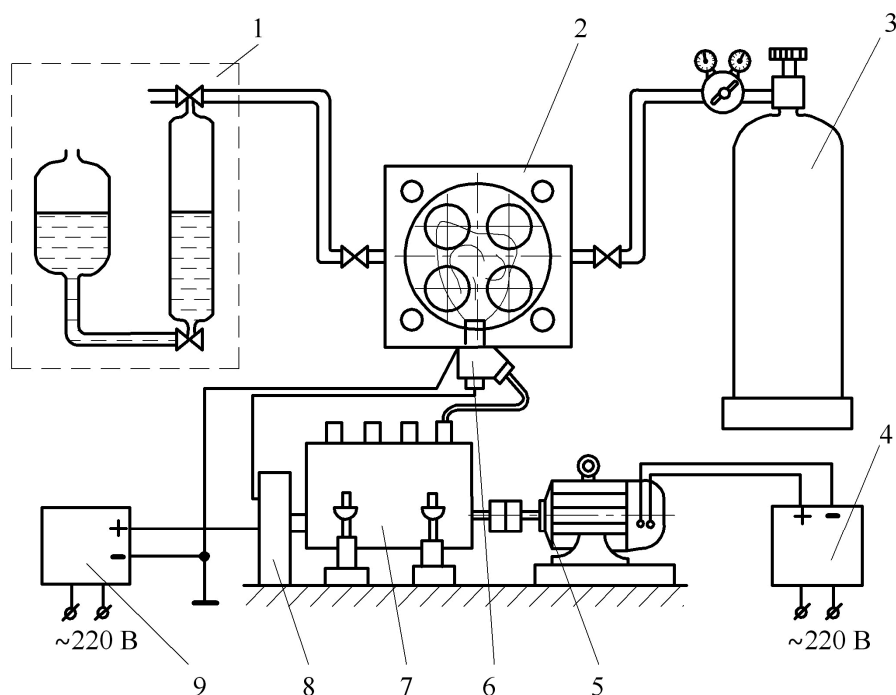


Рис. 1. Схема безмоторного стенда: 1 – газоотборник, 2 – камера сгорания постоянного объема, 3 – баллон с редуктором, наполненный аргоном, 4 – блок питания электродвигателя привода ТНВД, 5 – электродвигатель привода ТНВД, 6 – электроразрядная форсунка, 7 – ТНВД, 8 – электромеханический контактор, 9 – блок управления и обеспечения работы электроразрядной форсунки [6]

Исследуемое топливо подавалось в специальную электроразрядную форсунку 6 через топливный насос высокого давления (ТНВД) 7 на малых пусковых частотах вращения, соответствующих скорости вращения коленчатого вала $50...60 \text{ мин}^{-1}$. Электрические разряды через электромеханический контактор 8 производились в момент подачи топлива в электроразрядную форсунку. Напряжение и энергия разряда регулировались в блоке управления и обеспечения работы электроразрядной форсунки 9 в диапазонах $2,0...4,3 \text{ кВ}$ и $40...180 \text{ Дж}$ соответственно. Камера сгорания постоянного объема 2 изготавливалась из головки блока дизеля 12ЧН 15/18 и имитировала камеру сгорания дизелей типа ЧН15/18, ЧН15/16 с объемным смесеобразованием.

Перед каждым экспериментом объем камеры сгорания освобождался от продуктов разложения, образовавшихся в предыдущем опыте, продувкой чистым аргоном из баллона 3. Отбор мерного количества газовой смеси из камеры сгорания постоянного объема производился с помощью газоотборника 1 в стеклянные колбы-аспираторы объемом $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Для анализа состава продуктов распада использован газовый хроматограф ЛХМ-8МД-I, настроенный по газоадсорбционному методу в изотермическом режиме и детектированию разделенной газовой смеси по теплопроводности. Разделительные колонки – насадочные спиральные внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м, выбраны при отработке методики из условий разделения компонентов газовой смеси и приемлемого времени эксперимента. Рабочая температура колонок 313 К и расход газа-носителя 75 мл/с для сравнимости результатов анализа различных проб и для использования тарировки хроматографа чистыми веществами во всех анализах выдерживались постоянными.

В качестве газа-носителя использовался аргон. Чтобы избежать окисления продуктов распада до анализа, электроразряд в камере сгорания также осуществлялся в среде аргона. Наполнителями разделительных колонок по результатам предварительных опытов принимались хроматон в смеси со скволаном и молекулярные сита СаА.

Для каждого из чистых эталонных веществ – метана, этана, пропана, водорода, кислорода, азота, окиси углерода, а также паров исследуемого топлива тарировкой установлено время его выхода по положению его пика на хроматограмме. Выход других, более тяжелых газообразных углеводородов, а также двуокиси углерода CO_2 при выбранном наполнителе разделительных колонок не фиксировался.

На рис. 2 приведены хроматограммы продуктов разложения чистого октана C_8H_{18} , дизельного топлива ДЛ, бензина А-76 и этилового спирта [6]. Пики на кривых C_i указывают на концентрации i -х компонентов, присутствующих в газоотборных пробах и соответствующих известным эталонным веществам по порядку и времени их выхода. Площадь под кривой пика C_i прямо пропорциональна количеству данного вещества в пробе. При большой концентрации выходящего вещества (водорода) в течение первых 12...14 с чувствительность хроматографа приходилось уменьшать в 100 и 200 раз (на диаграммах масштаб $C_{Mi} = C_i / 100$ и $C_{Mi} = C_i / 200$ соответственно). На остальной диаграмме чувствительность и соответственно масштаб C_{Mi} уменьшены в 3 раза ($C_{Mi} = C_i / 3$).

Октан не является топливом для двигателя. Он выбран для анализа, чтобы проследить состав продуктов разложения при электроразряде в индивидуальном углеводороде и сопоставить затем с продуктами разложения смесей различных углеводородов, какими являются дизельное топливо и бензин.

Первый пик хроматограммы легких продуктов распада октана (рис. 2, а) соответствовал водороду, время выхода которого 10 с. Другим продуктом разложения октана, содержащегося в значительном количестве, являлся метан CH_4 , время выхода пика которого 40 с. Однако содержание метана в продуктах разложения примерно в 75 раз меньше, чем водорода. Более тяжелые простейшие углеводороды при анализе в заметных количествах не обнаружены. Установлено, что в выбрасываемых из зоны разряда продуктах содержались углерод, пары и жидкие капли октана.

Примерно такой же состав легких компонентов наблюдался в продуктах распада дизельного топлива (рис. 2, б). Здесь также установлено большое количество водорода. Метана содержалось примерно в 60 раз меньше, чем водорода. Отмечено образование паров, капель распыленного топлива и углерода в виде сажи. Но наличие окиси углерода не установлено. При этих экспериментах впервые обнаружен в небольших количествах атомарный кислород (время выхода ~ 27 с).

Состав легких продуктов распада бензина А-76 (рис. 2, в) мало отличался от случая октана и дизельного топлива. Основным продуктом также являлся водород. Особенностью проб при разряде в бензине являлось меньшее содержание жидких капель и большее количество паров.

При разряде в кислородосодержащем углеводороде – этиловом спирте – также основными компонентами продуктов распада являлись водород и метан (рис. 2, г), примерно в таких же соотношениях, как и для других углеводородов. Характерным отличием являлось образование окиси углерода примерно в таких же количествах, что и метана.

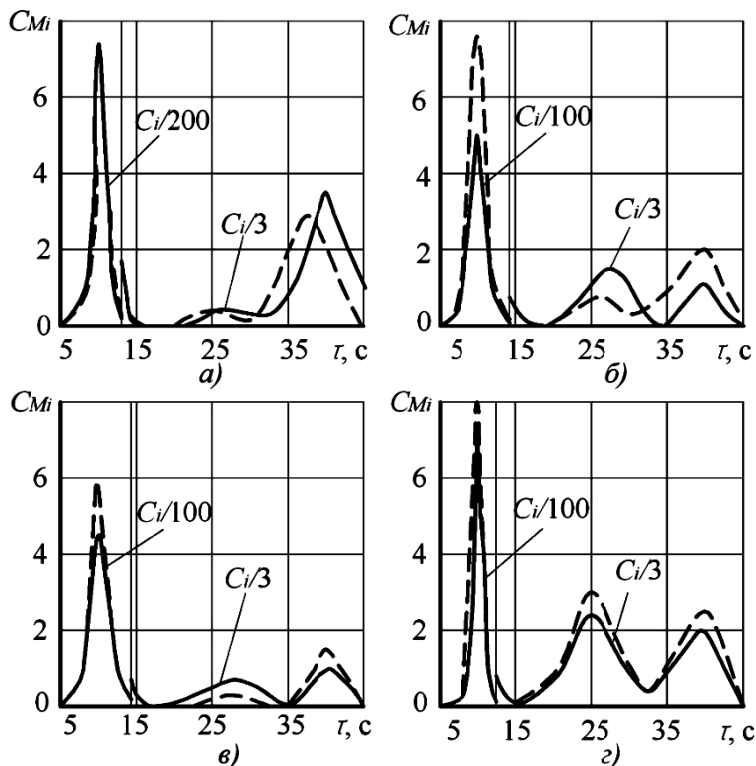


Рис. 2. Хроматограммы содержания компонентов в продуктах распада при электроразряде: а – октан; б – дизельное топливо ДЛ ГОСТ 4749-78; в – бензин А-76; г – спирт этиловый; ———— 3 кВ, - - - - - 2 кВ [6]

Результаты проведенного анализа наличия легких компонентов в продуктах разложения углеводородов указывают на то, что при электроразряде в первую очередь и в значительных количествах от молекулы углеводорода отщепляются ионы водорода, окружающие ее со всех сторон. В меньших количествах отщепляются легкие радикалы типа CH , CH_2 и CH_3 , находящиеся на периферии молекулы. Для более глубокого разложения углеводородов, по-видимому, уже не хватает подводимой электроразрядом энергии.

Очевидно, что образовавшиеся при электроразряде ионы, даже находясь в нейтральной среде аргона, не могут находиться в ионизированном состоянии длительное время, необходимое для отбора пробы, ее транспортировки в лабораторию и проведения самого хроматографического анализа. В результате они коагулируют в нейтральные молекулы H_2 и CH_4 , которые фиксируются на хроматограммах.

Особо следует отметить, что в кислородосодержащем углеводороде (этиловом спирте) при электроразряде образовывалось достаточное количество окиси углерода, которое могло произойти только в зоне разряда в присутствии кислорода. Следовательно, реакции окисления могут идти уже в зоне электроразряда.

Таким образом, при электроразряде с энергиями более 20 Дж происходят не только физические процессы (нагрев, испарение, распыливание и т. д.), но и заметный распад углеводородов на мелкие активные компоненты, способные интенсифицировать процессы воспламенения и сгорания при пониженных температурах и давлениях в цилиндре дизеля. Для различных углеводо-

родов получены практически одинаковые компоненты продуктов распада, что позволяет при электроразрядной обработке снизить зависимость процессов воспламенения и сгорания от вида топлива.

Литература

1. Быкова, Л.А. Планирование эксперимента при изучении процесса электроимпульсного разложения углеводородов / Л.А. Быкова, И.И. Вишнецкий, Б.В. Семкин // ЭОМ. – 1979. – № 1. – С. 50–53.
2. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики / Е.Н. Еремин. – М.: Высш. шк., 1976. – 374 с.
3. Karim G.A., Dashidi M., Taylor A.M. // J. Mech. Eng. Sci. – 1974. – Vol. 16, № 2. – 88–94 p.
4. Файнлейб, Б.Н. Топливная аппаратура автотракторных дизелей: справ. / Б.Н. Файнлейб. – Л.: Машиностроение, 1974. – 263 с.
5. Ложкин, В.Н. Исследование динамики и термических условий сажевыделения при сгорании топлива в цилиндре дизеля / В.Н. Ложкин, С.А. Батулин // Рабочие процессы в двигателях внутреннего сгорания: тез. докл. Всесоюз. науч. конф. – М.: НАМИ, 1978. – С. 56–58.
6. Драгунов, Г.Д. Анализ продуктов крекинга углеводородного топлива электроразрядом в условиях дизеля / Г.Д. Драгунов, В.Г. Камалтдинов, Е.В. Абелиович // Конструирование и эксплуатация наземных транспортных машин: сб. тр. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – С. 34–40.

Поступила в редакцию 23 августа 2012 г.

Камалтдинов Вячеслав Гилимянович. Кандидат технических наук, доцент кафедры «Двигатели внутреннего сгорания», Южно-Уральский государственный университет. Область научных интересов – процессы смесеобразования, воспламенения и сгорания в дизелях. E-mail: vkamaldinov@yandex.ru

Vyacheslav G. Kamaltdinov. The candidate of engineering science, docent of Internal Combustion Engine department, South Ural State University. The area of scientific – diesel engine fuel-air mixing, inflammation, and combustion processes. E-mail: vkamaldinov@yandex.ru

Драгунов Геннадий Дмитриевич. Доктор технических наук, профессор кафедры «Автомобили», Южно-Уральский государственный университет. Область научных интересов – процессы смесеобразования, воспламенения и сгорания в дизелях. Тел.: 8(351)900-92-24, e-mail: dgd@susu.ac.ru

Gennagiy D. Dragunov. The doctor of engineering science, professor of Automotive department, South Ural State University. The area of scientific – diesel engine fuel-air mixing, inflammation, and combustion processes. Tel.: 8(351)900-92-24, e-mail: dgd@susu.ac.ru

Никифоров Сергей Степанович. Кандидат технических наук, доцент кафедры «Автомобили», Южно-Уральский государственный университет. Область научных интересов – процессы смесеобразования, воспламенения и сгорания в дизелях. E-mail: nss@susu.ac.ru

Sergey S. Nikiforov. The candidate of engineering science, docent of Automotive department, South Ural State University. The area of scientific – diesel engine fuel-air mixing, inflammation, and combustion processes. E-mail: nss@susu.ac.ru