CREATING MECHANISMS OF TOXIC SUBSTANCES EMISSION OF COMBUSTION ENGINES

MECHANIZMY TWORZENIA TOKSYCZNYCH SKŁADNIKÓW SPALIN SILNIKÓW SPALINOWYCH

Antoni Jankowski, Mirosław Kowalski

Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych

e-mail: antoni.jankowski@itwl.pl, mirosław.kowalski@itwl.pl

Abstract: The paper analyses the mechanisms of creation of toxic exhaust gases, which mainly derived from inexact fuel metering and improper air-fuel mixture preparation. The paper describes the process of creating toxic components in the exhaust gases of piston engines during engine operation, and impact on the emission of these components determining the composition of the fuel mixture determined equivalence factor Φ . The principal mechanisms of formation of toxic exhaust gases, in particular nitrogen oxides, carbon monoxide and hydrocarbons, and also essential according to create each of toxic exhaust gases are the subject of the paper. Moreover, empirical relationships, by means of which it is possible to determine the time of creation of the individual components of toxic exhaust gases, are presented. For example, one of the mechanisms for prompt formation of nitrogen oxides and hydrocarbons graphic illustration of formation as a function of crank angle is described. At the conclusion, the summary and significance of information on creation mechanisms of toxic components in the exhaust gases of piston engines are presented.

Keywords: combustion engines, air pollution, environmental protection

Streszczenie: W artykule podjęto się analizy mechanizmów tworzenia składników toksycznych spalin, na które w głównej mierze ma wpływ niedokładne odmierzanie paliwa oraz niewłaściwe przygotowanie mieszanki palnej. Przybliżono proces tworzenia składników toksycznych w spalinach silników tłokowych podczas pracy silnika, a także zależności określające emisję tych składników od składu mieszanki palnej określanej współczynnikiem równoważności Φ . Przybliżono główne mechanizmy tworzenia składników toksycznych spalin, w szczególności tlenków azotu, tlenku węgla oraz węglowodorów, a dodatkowo zobrazowano najistotniejsze zależności tworzenia poszczególnych składników toksycznych spalin. Przedstawiono ponadto zależności empiryczne, za pomocą których jest możliwe określanie czasu tworzenia poszczególnych składników toksycznych spalin. Przykładowo pokazano jeden z mechanizmów szybkiego tworzenia związków azotu, a także graficzne zobrazowanie tworzenia węglowodorów w funkcji kąta obrotu wału korbowego. Na zakończenie dokonano podsumowania i podkreślono wagę znajomości mechanizmów tworzenia składników toksycznych spalin w silnikach tłokowych.

Słowa kluczowe: silniki spalinowe, zanieczyszczenie powietrza, ochrona środowiska

1. Wprowadzenie

Emisja toksycznych składników spalin z punktu widzenia ochrony środowiska jest bardzo istotnym i wrażliwym elementem, który bardzo mocno oddziałuje na decyzje i postęp w konstruowaniu i eksploatacji silników spalinowych. Głównymi powodami nadmiernej emisji toksycznych składników spalin jest niedokładne odmierzanie paliwa oraz niewłaściwe przygotowanie mieszanki palnej. Wynik takiego stanu rzeczy to przede wszystkim dość słabe rozpoznanie mechanizmów tworzenia składników toksycznych spalin wydzielanych przez silniki spalinowe. Tworzenie składników toksycznych jest nierozdzielnie związane z procesem spalania paliw. W czasie procesu spalania w silnikach tworzą się dwie grupy szkodliwych składników spalin:

- produkty częściowego rozkładu i niepełnego spalania paliwa, do której zaliczamy: tlenek węgla, węglowodory o różnej budowie i składzie chemicznym oraz sadzę.
- tlenki azotu, wśród których są tlenki azotu tworzące się podczas procesu spalania niezależnie od postaci i własności paliwa zasilającego silnik.

W referacie zaprezentowano główne mechanizmy tworzenia toksycznych składników spalin w odniesieniu głównie do paliw węglowodorowych, stosowanych aktualnie w większości silników spalinowych.

2. Mechanizm tworzenia składników toksycznych

Mieszaniny palne wytwarza się przez dozowanie, rozpylenie, odparowanie i wymieszanie paliwa w ośrodku powietrza, przy czym paliwo jest wysysane lub wyciskane przez dysze do tego ośrodka. Rozpylanie cieczy i ich mieszanie z powietrzem jest znanym i opanowanym technicznie procesem dla przebiegów ustalonych lub stosunkowo wolnozmiennych. W układach zasilania silników spalinowych, szczególnie szybkoobrotowych, procesy te przebiegają w sposób zmienny i w bardzo krótkim czasie, liczonym w milisekundach.

Na rys. 1 przedstawiono - jakościowo - procesy, w których tworzone są składniki toksyczne w cylindrze konwencjonalnego silnika o zapłonie iskrowym (ZI). Pokazano w nim komorę spalania w czterech różnych fazach cyklu pracy silnika, tj.: sprężanie, spalanie, rozprężanie i wydech.

Na rys. 2 przedstawiono jakościową zmianę emisji tlenku azotu NO, tlenku węgla CO, węglowodorów HC wraz ze zmianą współczynnika równoważności Φ . Współczynnik równoważności Φ określa skład mieszanki palnej w komorze spalania, który bezpośrednio wpływa na toksyczność spalin. Zależność, według której jest on obliczany, to:

$$\Phi = \frac{(F/A)_a}{(F/A)_s} \quad (1)$$

gdzie: $(F/A)_a$ - aktualny stosunek paliwa do powietrza,
 $(F/A)_s$ - stosunek stechiometryczny.

Rys. 1 Tworzenie składników toksycznych w spalinach w silnikach tłokowych [7]

Rys. 2 Zmiany emisji toksycznych składników spalin NO, CO, HC wraz ze zmianą parametru Φ [2]

Silniki o ZI na ogół pracują na stosunku powietrza do paliwa bliskim stechiometrycznemu lub nieco bogatszym, aby zapewnić równomierną i niezawodną pracę przy małej emisji spalin.

Podczas spalania okołostechiometrycznych mieszanek paliwa z powietrzem głównymi reakcjami, rządzącymi tworzeniem NO i rozpadem z molekularnego azotu, są:

Ten mechanizm jest często nazywany rozszerzonym mechanizmem Zeldowicza lub też jest nazywany mechanizmem termicznym. Jeżeli jednak w paliwie jest dużo azotu, to utlenianie tego azotu może być następnym, dodatkowym, źródłem NO. Ten drugi mechanizm tworzenia NO jest nazywany mechanizmem paliwowym. Trzeci mechanizm tworzenia, to mechanizm szybki, tzw. Prompt NO, który oznacza, że NO jest tworzony z większą prędkością, niż wynikałoby to z obliczeń równowagowych przy zastosowaniu mechanizmu termicznego. Istnieją trzy źródła tworzenia szybkiego NOx przy spalaniu paliw węglowodorowych:

- 1) nierównowagowe koncentracje rodników O i OH w strefie reakcji, które przyspieszają prędkość tworzenia NO;
- 2) przebieg reakcji wg sekwencji przedstawionej na rys. 3 zapoczątkowany przez reakcje rodników węglowodorowych znajdujących się w pobliżu strefy reakcji z molekularnym azotem;
- 3) reakcje atomów tlenu z N₂ do postaci N₂O przez trójcząsteczkową reakcję rekombinacji.

Rys. 3 Jeden z mechanizmów szybkiego (Prompt NO) tworzenia NOx [1]

Tworzenie szybkiego NO w wyniku mechanizmu reakcji między rodnikami węglowodorowymi a molekularnym azotem dominuje w przypadku spalania przemieszanych, bogatych mieszanek węglowodorowych i w przypadku występowania płomieni dyfuzyjnych. Prędkość tworzenia NO przez mechanizm N₂O zwiększa się, kiedy gwałtownie zmniejsza się stosunek powietrza do paliwa i maleje temperatura spalin lub kiedy rośnie ciśnienie.

Na rys. 4 przedstawiono zależność prędkości tworzenia NO od temperatury i czasu przebywania. Tlenki azotu powstają według reakcji:

Rys. 4 Prędkość tworzenia NOx w funkcji temperatury, przy różnym czasie przebywania [3]

W stanie ustalonym, gdy koncentracje atomów N i O są w stanie równowagi, maksymalna prędkość tworzenia NO może być obliczona ze wzoru:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{6 \cdot 10^6}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-69090}{T}\right) [\text{O}_2]_e^{1/2} [\text{N}_2]_e \quad [\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}] \quad (7)$$

Postać wzoru (7) wskazuje, że istnieje bardzo duża zależność prędkości tworzenia NO od temperatury i nieco mniejsza od koncentracji O_2 w spalinach.

Zależność od temperatury ma charakter wykładniczy, natomiast zwiększenie czasu przebywania powoduje przesunięcie krzywej tworzenia w kierunku niższych wartości temperatury, co oznacza tworzenie większych ilości NO już przy niższej temperaturze. Należy jednak zwrócić uwagę, że prędkość tworzenia w temperaturze poniżej 1800 K jest bardzo mała. Czas tworzenia NO może być określony z zależności:

$$\tau_{NO} = \frac{8 \cdot 10^{-16} T \exp(58300/T)}{p^{1/2}} \quad (8)$$

gdzie: τ_{NO} - czas w sekundach,
 T - temperatura w Kelwinach,
 p - ciśnienie w atmosferach.

Najważniejszymi zmiennymi, które wpływają na emisję NO, w silnikach o ZI są: współczynnik Φ , rozkład frakcji palącego się gazu i niespalonej mieszanki w cylindrze oraz kąt wyprzedzenia zapłonu.

Mechanizm kinetyczny tworzenia NO i NO₂ w systemie cząstek substancji C-O-H stosuje się zarówno do silników o ZS, jak i do silników o ZI. Krytyczna różnica między tymi silnikami jest taka, że wtrysk paliwa do cylindra w silnikach o ZS następuje tuż przed rozpoczęciem spalania, a temperatura palących się gazów i ich skład są niejednorodne, co wynika z niejednorodnego rozkładu paliwa podczas spalania.

Jeżeli chodzi o emisję tlenku węgla (CO) to są one kontrolowane przede wszystkim przez wartość współczynnika równoważności paliwo–powietrze Φ . Dla mieszanek bogatych koncentracje CO w spalinach rosną równomiernie wraz ze wzrostem współczynnika Φ (rys. 2). Dla ubogich mieszanek koncentracja CO w spalinach zmienia się bardzo wolno ze zmianą współczynnika Φ . Ponieważ silniki ZI więcej pracują przy częściowych obciążeniach na mieszance o składzie bliskim stechiometrycznemu i przy pełnym obciążeniu na mieszance o składzie bogatym w paliwo, to ich emisje CO są znaczne i muszą być kontrolowane. Tymczasem silniki ZS zawsze pracują na mieszance uboższej od stechiometrycznej. Emisje CO silników ZS są więc niewielkie i mniej istotne.

Reakcja tworzenia CO jest jedną z zasadniczych reakcji w mechanizmie spalania węglowodorów i może być określona przez następującą reakcję sumaryczną:

gdzie: R - rodnik węglowodorowy.

Tworzone w procesie spalania CO, po przejściu przez powyższą ścieżkę, jest następnie utleniane do CO₂, co odbywa się z mniejszą prędkością. Zasadnicza reakcja utleniania CO w płomieniu węglowodorowo-powietrznym jest następująca:

Stała prędkości reakcji wynosi:

$$k_{CO}^+ = 6,76 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{T}{1102}\right) \quad [cm^3 / gmol] \quad (11)$$

Jeżeli chodzi o emisję węglowodorów (HC), to są rozpatrywane cztery mechanizmy tworzenia HC w silnikach spalinowych:

- 1) gaszenie płomienia na ściankach komory spalania, obejmujące warstwę niespalonej mieszanki paliwo–powietrze sąsiadującej ze ścianką;
- 2) wypełnienie objętości szczelin przez niespaloną mieszankę, która z powodu wygaszenia płomienia na wejściu do szczeliny unika spalania;
- 3) absorpcja par paliwa przez warstwę oleju na ściankach komory spalania w czasie suwów ssania i sprężania a następnie desorpcja par paliwa do cylindra w czasie suwów rozprężania i wydechu;
- 4) niepełne spalanie w części cykli pracy silnika (albo częściowe spalanie, albo wypadanie zapłonów) zdarzające się przy złej jakości spalania (np. w stanach przejściowych, kiedy nie są odpowiednio kontrolowane stosunek A/F, EGR i kąt wyprzedzenia zapłonu).

Niespalone węglowodory wypływają w dwóch szczytowych natężeniach przepływu masy w cyklu pracy silnika, o mniej więcej równej masie: pierwszy z nich zgadza się z początkiem wypływu spalin z cylindra (w którym natężenie przyływu spalin jest wysokie i jest usuwana większość spalin zawartych w cylindrze), a drugi występuje przy końcu suwu wydechu, kiedy koncentracje HC są bardzo wysokie, a masowe natężenie przepływu - stosunkowo niskie (rys. 5). Jest to spowodowane tym, że mieszanie niespalonych węglowodorów z całą masą gazów zawartych w cylindrze następuje podczas suwu rozprężania oraz procesu wypływu spalin z cylindra. Następnie w końcowym stadium ruchu tłoka, w czasie suwu wydechu, większość spalin o wysokiej koncentracji HC zawartych w cylindrze jest wypychana do układu wydechowego silnika.

Rys. 5 Przebieg tworzenia węglowodorów w cyklu pracy silnika [4]

Określenia prędkości utleniania węglowodorów można dokonać przy wykorzystaniu danych literaturowych i wzorów empirycznych, opracowanych na podstawie wyników badań. Najlepiej dopasowane do danych eksperymentalnych, dotyczących przebiegu wydzielania HC, jest wyrażenie:

$$\frac{d[HC]}{dt} = -6,7 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{-18735}{T}\right) \tilde{x}_{HC} \tilde{x}_{O_2} \left(\frac{p}{RT}\right)^2 \quad (12)$$

gdzie: [HC] - koncentracja w molach na cm³;
 $\tilde{x}_{HC}$ i $\tilde{x}_{O_2}$ - odpowiednio udział molowy HC i O₂,
 t - czas wyrażony w sekundach,
 T - temperatura w Kelwinach,
 (p/RT) - gęstość w molach na cm³.

Wyniki obliczeń i doświadczeń wskazują, że za pomocą tej zależności uzyskuje się małe różnice między wynikami obliczeń i badań poziomu emisji HC.

Różnice dotyczące emisji HC z silników ZS i ZI wynikają w zasadzie z różnic działania oraz innego składu chemicznego paliw, zawierających w silnikach ZS węglowodory o wyższej temperaturze wrzenia i wyższej masie molekularnej.

Spalanie w silnikach ZS charakteryzuje się: odparowaniem paliwa, mieszaniem paliwa z powietrzem oraz spalinami i niespalonymi gazami i jest założone oraz heterogeniczne. Emisja węglowodorów przez silniki ZS jest efektem tej złożoności i przebiegu procesów w komorze spalania.

Spalanie w silnikach o zapłonie samoczynnym dzieli się na cztery etapy:

- 1) okres opóźnienia zapłonu, tj. czas między początkiem wtrysku i samozapłonem,
- 2) faza przemieszanego lub szybkiego spalania, podczas którego paliwo, które zostało wymieszane z powietrzem i osiągnęło wewnętrzną granicę spalania, w okresie opóźnienia samozapłonu, ulega spalaniu,
- 3) faza kontrolowanego spalania mieszanki, podczas której prędkość spalania zależy od prędkości mieszania paliwa z powietrzem, aż do osiągnięcia wewnętrznych granic spalania,
- 4) faza późnego spalania (dopalania), w której jest kontynuowany powolny proces wydzielania ciepła; kontroluje on mieszanie pozostałych niespalonych cząstek z nadmiarem tlenu i kinetykę procesu utleniania.

Poziomy emisji HC z silników ZS zdecydowanie zależą od warunków pracy silnika i od różnych mechanizmów tworzenia HC, których przebieg przy różnych opcjach pracy silnika jest prawdopodobnie najważniejszy. Podczas biegu luzem i w warunkach niskich obciążeń tworzą się znacznie większe emisje HC niż przy pełnym obciążeniu silnika. Nadmierne wymieszanie (nadmierne zubożenie)

mieszanki może być ważnym źródłem emisji HC, szczególnie w warunkach niskich obciążeń. Zbyt słabe wymieszanie powoduje wytworzenie podczas spalania lokalnie zbyt bogatej mieszanki i jest przede wszystkim związane z pozostawianiem pewnej ilości paliwa w studziencie wtryskiwacza, która wydostaje się podczas spalania i jest także przyczyną bardzo dużej emisji w czasie nadmiernego dostarczania paliwa do silnika.

Na emisję HC ma także wpływ temperatura ścianek, co wskazuje, że ważne jest gaszenie na ścianie. W szczególnie niekorzystnych warunkach może dochodzić do bardzo dużej zmienności spalania, co może prowadzić do wzrostu emisji HC spowodowanego niepełnym spalaniem i wypadaniem zapłonów.

3. Podsumowanie

Przeprowadzone analizy wykazały, że sposób przygotowania mieszanki palnej ma bezpośredni wpływ na tworzenie składników toksycznych spalin. Skład mieszanki określany przez współczynnik równoważności Φ , decyduje o wielkościach emitowanych składników toksycznych spalin. Mieszanki ubogie emitują znikome ilości tlenu węgla CO, ale dość spore ilości węglowodorów HC oraz tlenków azotu NO. Mieszanki bogate zaś, są powodem istotnego wzrostu emisji tlenków węgla CO oraz węglowodorów HC przy równoczesnym dość istotnym spadku emisji tlenków azotu NO.

Należy także pamiętać, że wzrost temperatury (szczególnie powyżej 1850 K) jest czynnikiem sprzyjającym dość gwałtownemu wzrostowi tworzenia się tlenków azotu NOx. Zależność ta ma charakter wykładniczy, a przy tym wskazuje, że nie bez znaczenia ma czas przebywania mieszanki w tych temperaturach. Wydłużanie czasu przebywania powoduje obniżanie się temperatury, przy której następuje gwałtowny proces tworzenia się tlenków azotu.

4. Literatura

- [1] Bowman, C., T.: *Control of Combustion – Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation*, Proceedings of the 24th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1993.
- [2] Buckmaster J., Clavin P., Linan A., Matalon M., Peters N., Sivashinsky G., Williams F. A.: *Combustion Theory and Modeling*, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 30, pp.1-19, Pittsburgh 2005.
- [3] Flynn, P. F., et al.: *The Inevitability of Engine out NOx Emissions from Spark Ignited and Diesel Engines*. Proceedings of the 28th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 2000.
- [4] Heywood J. B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals*, New York, McGraw Hill International Editions, 1988.

- [5] Jankowski A., Sandel A., Sęczyk J., Siemińska-Jankowska B.: *Some Problems of Improvement of Fuel Efficiency and Emissions in Internal Combustion Engines*, Journal of KONES. Internal Combustion Engines. Vol. 9, No. 1-2, s. 333-356, Wyd. Permanent Committee of KONES, Warszawa 2002.
- [6] Kowalewicz A.: *Podstawy procesów spalania*, Wyd. WNT, ISBN 8320424968, 2000.
- [7] Merkisz J.: *Ekologiczne aspekty stosowania silników spalinowych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1995.

prof. dr hab. inż. Antoni Jankowski jest absolwentem Wydziału MEL Politechniki Warszawskiej, gdzie uzyskał stopień magistra inż. w specjalności silniki lotnicze oraz doktora nauk technicznych. Obecnie pracuje w Instytucie Lotnictwa i Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych, gdzie uzyskał stopień dr. hab. W roku 2013 uzyskał tytuł naukowy prof. nauk technicznych. Obszar jego zainteresowań naukowych, to: budowa i eksploatacja maszyn, w tym silniki spalinowe, procesy spalania i ekologia środków transportu, inżynieria materiałowa. W dorobku ma ok. 200 publikacji naukowych, w tym 17 patentów, w tym 1 patent na silnik Meteor 2 do rakiety, która przekroczyła granice kosmosu, oraz ma około 200 opracowań naukowo-technicznych w większości wdrożonych do praktyki. Był i jest polskim delegatem do światowych organizacji naukowych CIMAK i FISITA, organizatorem licznych konferencji i kongresów naukowych. Jest recenzentem i promotorem prac doktorskich i habilitacyjnych.

dr hab. inż. Mirosław Kowalski, prof. nadzw. jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, którą ukończył w 1987 roku. Pracuje w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych w Warszawie na stanowisku Zastępcy Dyrektora ITWL ds. Organizacyjno-Technicznych oraz w Wyższej Szkole Oficerskiej Sił Powietrznych w Dęblinie na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Główne obszary działalności to teoria, konstrukcje i diagnostyka lotniczych zespołów napędowych.