

**О. М. Пилипенко, д.т.н., професор,**

**Д. І. Вірьовка, аспірант**

Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

[Pilipenko\\_chdtu@ukr.net](mailto:Pilipenko_chdtu@ukr.net)

[dmitriy\\_1989@ukr.net](mailto:dmitriy_1989@ukr.net)

## ВПЛИВ ОЗОНО-РАДИКАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ НА ГОРІННЯ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

*В роботі здійснено дослідження впливу озонування на хімічний склад та властивості дизельного пального та біодизеля. В результаті реагування озону з молекулами пального відбувається утворення вуглеводневих радикалів у паливно-повітряній суміші. Наявність вуглеводневих радикалів та додаткового кисню в пальному забезпечує інтенсифікацію процесу вигорання сажі на кінцевих етапах горіння, однак може призвести до підвищення вмісту оксидів азоту у відпрацьованих газах.*

*Застосування біодизеля в суміші з дизельним паливом приводить до підвищення питомої витрати пального, однак кисень у складі біодизеля забезпечує значне зниження вмісту сажі у відпрацьованих газах двигуна. Озонування дизельного пального дозволить скомпенсувати підвищення витрати пального при живленні двигуна біодизелем.*

**Ключові слова:** біодизель, сажка, токсичні речовини, витрата пального.

**Вступ.** В останні десятиліття спостерігається активне впровадження на транспорті та в стаціонарній енергетиці альтернативних палив (АП) і ресурсозберігаючих технологій. Це обумовлюється кількома причинами: постійне посилення законодавчих вимог щодо викидів шкідливих речовин на міжнародному та місцевому рівнях [1]; прагнення багатьох розвинених країн, що не мають достатньої кількості власних викопних палив, забезпечити свою енергетичну безпеку [2]; поступове (а іноді й стрімке) збільшення вартості сирової нафти, як наслідок і палив з цієї сировини; прогнози вчених щодо відносно невеликої кількості запасів нафти на планеті [3].

Часткове заміщення нафтових палив альтернативними, в тому числі й важких, активно відбувається і в автомобільному транспорті. Запровадження ресурсозберігаючих технологій, до яких належить активація пального, здійснюється не так активно. Одним із перспективних методів активації палива є обробка власне палива чи паливо-повітряної суміші озonom.

**Актуальність дослідження.** Теоретичне дослідження впливу озону на показники токсичності та паливної економічності енергетичних установок автомобілів дає змогу оцінити вплив озонування дизельного пального

та біодизеля, застосування обраного виду активації, з урахуванням специфічних особливостей автомобільного транспорту, теоретично обґрунтувати причини впливу озону на експлуатаційні характеристики автотранспорту, обґрунтувати параметри обробки дизельного пального, виділити основні проблеми, пов'язані із застосуванням.

**Метою статті** є аналіз хімічного впливу озону на дизельне пальне та метилові ефіри ріпакової олії (МЕРО), визначення впливу добавок озону на токсичність відпрацьованих газів та паливну економічність дизеля.

**Методика дослідження.** Для реалізації впливу озону на пальне було обрано гетерофазний озono-радикальний метод. При цьому в об'ємі рідини пального утворюються кисневмісні радикали, що здійснюють макровплив на процеси горіння пального [4].

**Результати дослідження.**

*Хімічний вплив озону на МЕРО.* Оскільки ріпакова олія є сумішшю різних жирних кислот, відповідно і МЕРО є сумішшю різних метилових ефірів жирних кислот. Якісний склад МЕРО може змінюватися залежно від технології виробництва, сорту та якості вихідного матеріалу, однак загальна тенденція складу залишається незмінною. В табл. 1 наведено типовий вміст жирних кислот та їх ефірів у МЕРО [5].

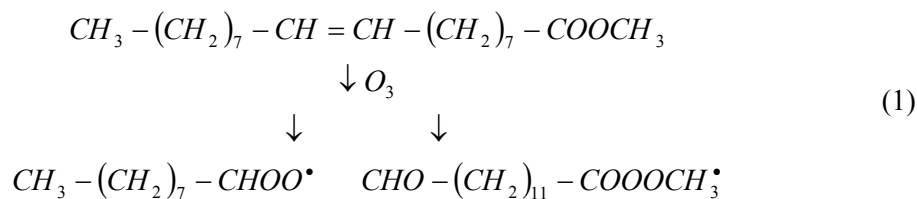
Вміст жирних кислот та їх метилових ефірів у МЕРО

№ п/п	Жирна кислота	Формула	Метиловий ефір (формула)	Вміст в МЕРО, %
1	Гексадеканова (пальмітинова)	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{17}H_{34}O_2$	4,83
2	Октадеканова (стеринова)	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{19}H_{38}O_2$	1,72
3	Октадеценева (олеїнова)	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{19}H_{36}O_2$	43,72
4	Октадекадієнова (лінолева)	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_{19}H_{34}O_2$	20,92
5	Октадекатренова (ліноленова)	$C_{18}H_{30}O_2$	$C_{19}H_{32}O_2$	8,52
6	Гадолеїнова (ейкозенова)	$C_{20}H_{38}O_2$	$C_{21}H_{40}O_2$	4,81
7	Докозенова (ерукова)	$C_{22}H_{42}O_2$	$C_{23}H_{44}O_2$	15,48

Згідно з сучасними уявленнями про реакції озонолізу озон, завдяки високій надлишковій енергії молекули, вступає в реакцію з вуглеводнями. При цьому відбувається розрив ланцюгової молекули вуглеводню в місці по-

двійного зв'язку з утворенням озонідів – нестійких речовин, що розкладаються з утворенням суміші продуктів.

Для прикладу розглянемо реакцію озонолізу метилового ефіру ерукової кислоти.



Реакція (1) показує, що в результаті озонування метилового ефіру ерукової кислоти утворюються нестійкі хімічні сполуки (озоніди), які активно вступають в реакцію з іншими сполуками в процесі згоряння пального. Механізм подальшого реагування і розпаду озонідів у процесі горіння детально описаний у [6, 7].

*Хімічний вплив озону на традиційне дизельне пальне.* Дизельне пальне є складною сумішшю різних класів органічних сполук. До його складу входять парафінові, нафтонові, ароматичні та ненасичені вуглеводні. У табл. 2 наведено відомості про склад нафтового дизельного пального [7].

Таблиця 2

Вміст вуглеводнів у нафтовому дизельному пальному

№ п/п	Клас вуглеводнів	Назви вуглеводнів	Заг. формула	Відсотковий вміст
1	Нафтонові	Циклопропан, циклобутан та ін.	$C_nH_{2n}$	20...60 %
2	Парафінові	Декан, гептадекан та ін.	$C_{18}H_{38} \dots C_{18}H_{38}$	10...40 %
3	Ароматичні	Бензен, нафтаден, антрацен та ін.	$C_nH_n$	15...30 %
4	Ненасичені	Алкени, олефіни та ін.	$C_nH_{2n}$	до 5 %

На відміну від складу МЕРО, склад нафтового дизельного пального може значно коливатися залежно від походження, методу переробки вихідної сировини, строку зберігання пального та ін. Озон енергійно вступає в реакції з вуглеводневими сполуками, однак найбільш інтенсивно – з олефіновими вуглеводнями в місцях існування подвійних зв'язків. Реакція проходить з утворенням озонідів як у газовій, так і в рідкій фазі.

Однак, зважаючи на невисокий вміст у традиційному дизельному пальному ненасичених вуглеводнів, тут немає сенсу очікувати значного макровпливу озонної обробки. Тому під час подальшого теоретичного дослідження доцільно враховувати вплив озону тільки на МЕРО.

*Вплив озонування дизельного пального на процес утворення сажі.* При згорянні вуглеводневих палив двигунів внутрішнього згорання у відпрацьованих газах може міститися твердий вуглецевий продукт у дисперсному стані (сажа). Частинки сажі – це агломерат пакетів (кристалітів), які, в свою чергу, складаються з набору окремих сіток (пластинок) графітових шестикутників. Пакет складається з двох – п'яти пластинок діаметром 17–30 Å, середньою товщиною 3,55 Å [8]. Сажеві частинки можуть мати діаметр 20–6000 Å, але зазвичай 50–500 Å. У частинці сажі діаметром 200 Å міститься близько 1500 пакетів. Крім вуглецю, сажа містить 1–3 % по масі (тобто 10–30 % по кількості атомів) водню, який може бути хімічно або фізично пов'язаний з вуглецем. Серед усіх енергетичних установок дизельні двигуни – основні джерела викидів сажі. І хоча в циліндрах дизельного двигуна суміш завжди збіднена ( $\alpha > 1$ ), через недосконалість процесу сумішеутворення в камерах згорання дизелів завжди мають місце зони нерозпиленого палива, в яких локальне значення  $\alpha$  значно менше за одиницю і навіть наближається до нуля [1].

Утворення сажі є об'ємним процесом термічного розкладу (піролізу) вуглеводнів у газовій або (та) паровій фазі в умовах сильного браку (відсутності) окисника. Хімічні процеси, що супроводжують утворення сажі в циліндрі дизеля, описані рівняннями на рис. 1.

При роботі на традиційному дизельному пальному емісія сажі порівняно висока через низький вміст кисню в осередках горіння, що підтверджується існуючими дослідженнями біодизеля. Дизельні двигуни, що працюють на біодизельному пальному, мають нижчі показники вмісту сажі у відпрацьованих газах завдяки вищому відсотковому вмісту кисню в пальному. В такому випадку процес піролізу, який є причиною утворення сажі, супроводжується також і процесом часткового вигорання сажі.

Таким чином, при обробці дизельного пального та біодизеля можемо очікувати активізації процесу вигорання сажі на завершальному процесі горіння пального та утворення інертних продуктів горіння, які не належать до токсичних продуктів горіння.

Оскільки озонна обробка пального приводить до утворення в об'ємі пального нових хімічних речовин, необхідно визначити фізико-хімічні властивості біологічних палив, що прореагували з озоном. Отримані результати досліджень фізико-хімічних властивостей біопалив для порівняння зведені до табл. 3.

Для повного згорання масової чи об'ємної частки палива потрібна відповідна кількість повітря, котру називають теоретично необхідною та визначають за елементарним складом палива. Оскільки дизельне паливо, що оброблене озоном, за елементарним складом відрізняється від такого без озону, необхідно дослідити кількість повітря для згорання 1 кг біопалива. Теоретично необхідна кількість повітря  $L_0$  в кмоль для згорання 1 кг палива для кожного виду альтернативного палива була розрахована за відомою з теорії двигунів внутрішнього згорання формулою:

$$L_0 = \frac{1}{0,21} \left( \frac{g_c}{12} + \frac{g_H}{4} - \frac{g_o}{32} \right), \quad (2)$$

де  $g_c$ ,  $g_H$ ,  $g_o$  – масова частка вуглецю, водню та кисню в паливі.

Результати розрахунків занесені до табл. 3.

Як показано в табл. 3, значення фізико-хімічних показників озонованого дизельного пального відрізняється від аналогічних показників звичайного пального.

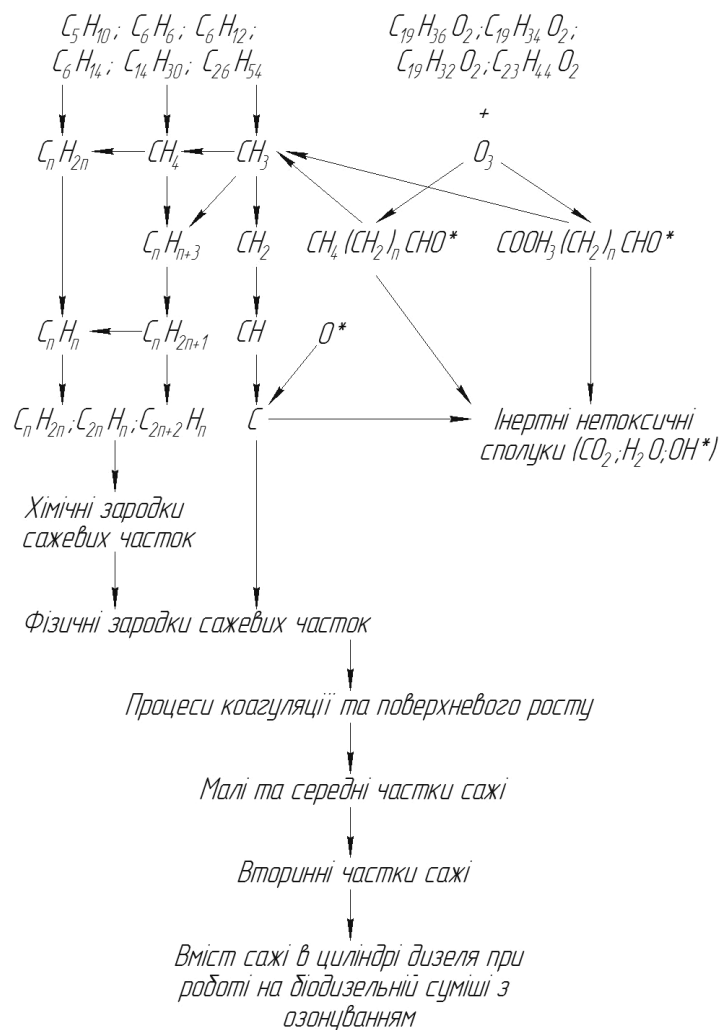


Рис. 1. Утворення твердих частинок у камері згорання дизеля

Грунтуючись на даних з табл. 3, можемо зробити висновок: МЕРО порівняно з ДП має на 10,3 % менше значення нижчої теплоти. Для повного згорання 1 кг МЕРО, обробленого озonom, порівняно з відповідною кількістю МЕРО без обробки, необхідно на 3,1 % менше

повітря. Це пов'язано з наявністю додаткового кисню в його елементарному складі. Це також пояснює зниження нижчої теплоти згорання до значень 41,2...36,4 МДж/кг проти 37,7...42,2 МДж/кг.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості дизельного пального та біодизеля

Показник	ДП	В20	В50	В100	ДП+O <sub>3</sub>	В20+O <sub>3</sub>	В 50+O <sub>3</sub>	В100+O <sub>3</sub>
Вуглець C, %	87	82,4	80,1	77,2	86,5	78,9	77,9	76,2
Водень H, %	12,3	13,3	12,5	12,2	11,8	11,9	11,8	11,5
Кисень O, %	0,4	4,2	6,9	9,8	1,4	9,2	10,1	11,8
Сірка S, %	0,3	0,03	0,02	0	0,3	0,02	0,02	0
Нижча теплота згорання Q <sub>н</sub> , МДж/кг	42,2	41,2	39,3	37,7	41,2	38,0	37,5	36,4
L <sub>0</sub> , кг	14,3	13,99	13,3	12,8	14,1	12,9	12,6	12,3

Однак позитивним у цьому є те, що наявність кисню в молекулах біопалив підвищує температуру їх згоряння, і, внаслідок цього, значно покращуються екологічні властивості двигуна. Тому, у ВГ дизелів, котрі працюють на біопаливах, відмічається зниження їх димності та продуктів неповного згоряння при деякому зростанні викидів  $NO_x$ . Також можливим є підвищення вмісту у відпрацьованих газах таких сполук, як бенз(а)пірени та альдегіди. Існуючі дослідження [7] показують можливість зниження вмісту зазначених сполук шляхом вибору раціонального кута випередження впорскування пального.

**Висновок.** Таким чином, в результаті дослідження теоретично обґрунтована можливість озонної обробки біодизеля. Біодизель, на відміну від традиційного дизельного пального, має значний потенціал щодо хімічного реагування з озоном та утворення озонідів. При цьому розробка хімічних залежностей, що описують утворення найбільш токсичних продуктів горіння – твердих частинок та оксидів азоту – показує, що в результаті озонної обробки можемо очікувати на зниження вмісту твердих частинок при деякому підвищенні вмісту  $NO_x$  у відпрацьованих газах.

#### Список літератури

1. Екологія та автомобільний транспорт : навч. посіб. / Гутаревич Е. Ф. [та ін.]. – К. : Арістей, 2006. – 292 с.
2. Оновлення Енергетичної стратегії України на період до 2030 р. : проект документа. – К. : Парлам. вид-во, 2012. – 156 с.
3. BP Statistical review of world energy (2011). 1 St James's Square, London, UK, June, p. 46.
4. Столяренко Г. С. Озоно-радикальные и электрокаталитические методы интенсификации горения топлива / Г. С. Столяренко // Вісник СХУ ім. В. Даля. – Луганськ, 2010. – № 5 (147), ч. 1. – С. 101–106.
5. Koji Yamane, Atsushi Ueta, Yuzuru Shimamoto (2001) Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuel on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a DI-CI engine. COMODIA. Nagoya, p. 420.
6. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1974. – 322 с.
7. Столяренко Г. С. Теоретичні основи гетерофазних озонних процесів і технологія денітрифікації газових потоків : дис. доктора техн. наук : спец. 05.17.01 / Столяренко Геннадій Степанович. – К., 2000. – 278 с.
8. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. / [упоряд. В. Я. Чабанний]. – Кіровоград : Центрально-Українське вид-во, 2008. – 353 с.
9. Звонов В. А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания / В. А. Звонов. – [2-е изд., перераб.]. – М. : Машиностроение, 1981. – 160 с.
10. Пилипенко О. М. Вплив кута випередження впорскування палива на екологічні показники дизеля, що працює на біопаливі / О. М. Пилипенко, І. А. Шльончак // Вісник Житомирського державного технологічного університету : технічні науки. – Житомир, 2008. – С. 112–117.

#### References

1. Hutarevych, E. F. et al. (2006) Ecology and motor transport. Kyiv: Aristey, 292 p. [in Ukrainian].
2. Renewal of energetic strategy of Ukraine for the period upto 2030: document project (2012). Kyiv: Parlam. vyd-vo, 156 p. [in Ukrainian].
3. BP Statistical review of world energy (2011). 1 St James's Square, London, UK, June, p. 46.
4. Stolyarenko, H. S. (2010) Ozone-radical and electrocatalytic methods of fuel burning intensification. *Visnik SNU im. V. Dalya*, 5 (147), part 1. Lugans'k, pp.101–106 [in Russian].
5. Koji Yamane, Atsushi Ueta, Yuzuru Shimamoto (2001) Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuel on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a DI-CI engine. COMODIA. Nagoya, p. 420.
6. Razumovskyy, S. D. and Zaykov, H. E. (1974) Ozone and its reactions with organic compounds. Moscow: Nauka, 322 p.
7. Stolyarenko, H. S. (2000) Theoretical foundations of heterophase ozone processes and the technology of gas flows denitrification. Diss. for Dr.Tech.Sc.: 05.17.01. Kyiv, 278 p. [in Ukrainian].

8. Fuel and oil materials, technical liquids and systems of their supply (2008). In: V. Ya. Chabanny (Complier). Kirovohrad: Tsentral'no-Ukrayins'ke vyd-vo, 353 p. [in Ukrainian].
9. Zvonov, V. A. (1981) Toxicity of internal-combustion engine. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow: Mashinostroenie, 160 p. [in Russian].
10. Pylypenko, O. M. and Shl'onchak, I. A. (2008) Influence of the angle of advance for fuel injection on ecological indices of a diesel, which operates on biofuel. *Visnyk Zhytomyrs'koho Derzhavnoho Tekhnolohich-noho Universytetu: Tekhnichni nauky*. Zhytomyr, pp.112–117 [in Ukrainian].

**O. M. Pylypenko, Dr.Tech.Sc., professor,**  
**D. I. Vir'ovka, postgraduate**  
Cherkasy State Technological University  
Shevchenko blvd., 460, Cherkasy, 18006, Ukraine  
[Pylypenko\\_chdtu@ukr.net](mailto:Pylypenko_chdtu@ukr.net)  
[dmitriy\\_1989@ukr.net](mailto:dmitriy_1989@ukr.net)

### **THE INFLUENCE OF OZONE-RADICAL PROCESSES ON DIESEL FUEL BURNING**

*The subject of the research is to improve the operation of diesel by over-application of alternative fuels. The object of research is the influence of ozone treatment on chemical composition and physical qualities of traditional and alternative diesel fuel.*

*In the work the research of the influence of ozone treatment on chemical composition and properties of diesel fuel and biodiesel is done. In the result of ozone reaction with fuel molecules the formation of fuel hydrocarbon radicals in fuel-air mixture occurs. The presence of hydrocarbon radicals and supplemental oxygen in the fuel provides the intensification of soot burning out process at final stages of combustion, but may result in higher concentration of nitrogen oxides in exhaust gases.*

*The use of biodiesel mixed with diesel fuel leads to an increase in specific fuel consumption, but the oxygen in biodiesel structure provides significant reduction in soot content in exhaust gases of an engine. The ozonation of diesel fuel will allow to compensate for the increase of fuel consumption at biodiesel power supply of an engine.*

**Keywords:** *biodiesel, soot, toxic substances, fuel consumption.*

*Стаття надійшла до редакції 27.10.2014.*

*Рецензенти:* Голуб С. В., д.т.н., професор,  
Ващенко В. А., д.т.н., професор.