

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.434-544.629.113

РОЗРАХУНОК КОЕФІЦІЄНТА АТОМАРНОГО КИСНЮ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ОКСИДІВ АЗОТУ В ЦИЛІНДРІ ДВИГУНА ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ

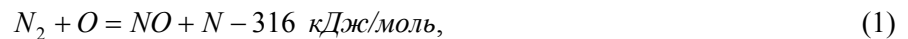
Герасимчук Ю.А.

Постановка проблеми. Автомобільний транспорт посідає домінуючу роль у розв'язанні проблем енергозбереження та забруднення навколишнього середовища. Джерелами викидів шкідливих речовин є відпрацьовані гази (ВГ) двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ), на долю яких припадає 95...98 %. Одними із основних токсичних компонентів (ТК) відпрацьованих газів ДВЗ є оксиди азоту (NO_x), яких щорічно викидається в атмосферу понад 400 млн. тонн [4]. Оксиди азоту мають відносно високу токсичність в порівнянні з іншими ТК і важко піддаються нейтралізації. Ці данні переконливо свідчать про надзвичайну гостроту цієї проблеми та акцентують на потребі її вирішення.

В наукових роботах рядом авторів (Зельдович, Франк-Каменецький [1], Стюарт, Старкман [2], Ейза, Гібе та ін.) було представлено теорію та механізм утворення NO_x , а також термодімічні розрахунки для визначення оксидів азоту в процесі згоряння. Але при ретельному аналізі цих робіт і відпрацюванні розрахункової моделі утворення NO_x в деяких складових і коефіцієнтах помічено ряд неточностей, або деякі їх значення мають велику похибку, що в подальших розрахунках суттєво впливатимуть на кінцевий результат.

Основною метою даного дослідження було вдосконалення оптимальної розрахункової моделі утворення NO_x із застосуванням квантово-механічного розрахунку та уточнення констант і коефіцієнтів цієї моделі для отримання достовірної інформації про утворення оксидів азоту в циліндрі ДВЗ.

Основний матеріал. Основними реакціями утворення NO_x , практично лише NO ~99 % [2], є запропонований М.М. Семеновим і розроблений Я.Б. Зельдовичем ланцюговий механізм процесу окислення:



Дослідженнями П.Я. Садовникова [1] було встановлено, що утворення оксиду азоту починається і продовжується після закінчення процесу згоряння палива в тій зоні, в якій відсутні горючі речовини, а реакція згоряння вже припинилась. Із чого можна зробити важливий висновок, що на вихідну розрахункову кількість рівноважної концентрації окису азоту впливають в першу чергу максимальна температура згоряння паливно-повітряної суміші і невикористаний в результаті згоряння кисень, який міститься в продуктах згоряння.

В розрахунковій моделі визначення NO в робочих циклах ДВЗ, основними є реакції (1), (2) швидкість якої залежить від концентрації атомарного кисню, який визначається за умов рівноваги тільки з молекулярним киснем і визначається рівнянням (3) [3].

$$r_0 = K_0 \sqrt{r_{O_2}}, \quad (3)$$

де K_0 – константа рівноваги атомарного кисню; r_0 і r_{O_2} - відповідно концентрації атомарного і молекулярного кисню.

Ряд авторів пропонують свої варіанти знаходження константи рівноваги, значення яких мають деякі відмінності, що впливатиме на результати розрахунку атомарного кисню і відповідно окису азоту в цілому. При точних розрахунках концентрації атомарного кисню і NO необхідно внести найбільш прийнятне рівняння константи рівноваги, яка в свою чергу виражається через об'ємну концентрацію в (моль/см^3). Тому в даній роботі зроблена спроба провести відповідні розрахунки для визначення уточненої формули константи рівноваги K_0 в рівнянні (3).

Згідно формули Больцмана імовірність ω_i знаходження термодинамічної системи в квантовому стані з енергією E_i пропорційна величині $e^{-E_i/kT}$

$$\omega_i = C e^{-E_i/kT} \quad (4)$$

Нехай в об'ємі V міститься N атомів кисню, частина яких об'єднана в молекули O_2 . Тоді енергія цієї системи виражається формулою:

$$E = E_{a1} + E_{a2} + \dots + E_{aN_a} + E_{m1} + E_{m2} + \dots + E_{mN_m}, \quad (5)$$

де N_a - кількість одиночних атомів кисню, N_m - кількість молекул кисню, а E_{ai} - повна енергія i -го атома кисню (індекс i відповідає значенням $1, 2, \dots, N_a$), і E_{mj} - повна енергія j -тої молекули кисню (індекс j відповідає значенням $1, 2, \dots, N_m$).

Енергію атома кисню, яка складається лише з кінетичної енергії знаходимо за формулою:

$$E_{ai} = \frac{p_{ai}^2}{2m}, \quad (6)$$

де m - маса атома кисню, p_{ai} - імпульс i -го атома кисню.

Енергію двоатомної молекули кисню знайти набагато важче, і для точного розрахунку потрібно спиратися на квантову механіку для обчислення енергії взаємодії атомів, зокрема на рівняння Шрьодінгера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (7)$$

де ψ - хвильова функція (амплітуда ймовірності).

У випадку двох атомів з координатами \mathbf{r}_1 і \mathbf{r}_2 , і енергією взаємодії $U(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ Гамільтоніан буде дорівнювати:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|). \quad (8)$$

Зробимо заміну змінних: $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1)/2$, $\rho = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$,

де \mathbf{r} - положення центра мас, а ρ - відстань між атомами молекули.

$$\text{Тоді } \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial}{\partial \rho}, \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial}{\partial \rho}$$

$$\nabla_1^2 + \nabla_2^2 = \left(\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\rho}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}} + \nabla_{\rho}\right)^2 = \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + 2 \nabla_{\rho}^2.$$

Гамільтоніан (8) у нових координатах розбивається на дві незалежні частини і виражається формулою:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{4m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{m} \nabla_{\rho}^2 + U(|\rho|) = \hat{H}_{\mathbf{r}} + \hat{H}_{\rho}, \quad (9)$$

де $\hat{H}_{\mathbf{r}}$ - описує поступальний рух молекул, а \hat{H}_{ρ} - енергію коливань і обертань молекул.

В свою чергу \hat{H}_{ρ} розбивається на радіальну (коливання) і кутову (обертання) компоненти. Таким чином, повна енергія двоатомної молекули записується у вигляді суми енергій, які відповідають частковим Гамільтоніанам і виражається формулою:

$$E = E_{\mathbf{r}} + E_{\rho} = \frac{p^2}{4m} + E_{\rho}, \quad E_{\rho} \Psi = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} (\rho \Psi) + U(\rho) \Psi - \frac{\hbar^2}{m \rho^2} \nabla_{\theta\varphi}^2 \Psi \quad (10)$$

Власну функцію Ψ можна вирахувати, яка представлена у вигляді добутку радіальної і кутової функцій:

$$\Psi(\vec{\rho}) = \Psi(\rho) \times Y(\theta, \varphi). \quad (11)$$

При цьому виявляється, що кутова функція має бути сферичною функцією:

$$Y = Y_{ml}(\theta, \varphi); \quad \nabla_{\theta\varphi}^2 Y_{ml} = -l(l+1)Y_{ml}, \quad (12)$$

де m - магнітне, а l - орбітальне квантове число.

Знаходимо енергію (власне число) E_ρ розв'язуючи рівняння (13). В загальному випадку потенціальну енергію взаємодії атомів зображено на рисунок 1., з якого видно, що при зростанні орбітального квантового числа l сумарна "потенційна" енергія $U(\rho) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho^2}$ зростає, а середня відстань між атомами збільшується. При великих l "потенційна" енергія зростає настільки, що мінімум зникає, і молекула розпадається.

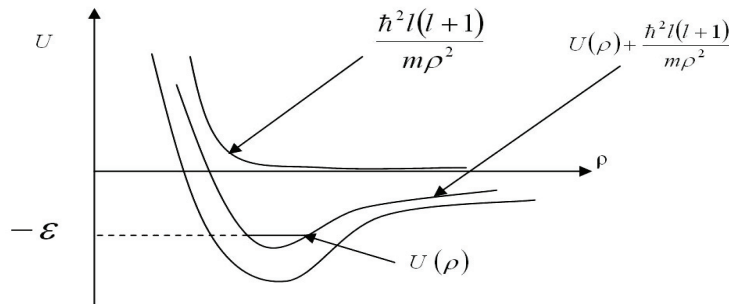


Рисунок 1. - Залежність потенціальної енергії взаємодії атомів від відстані між ними

Для радіальної функції запишемо формулу у вигляді:

$$E_\rho \Psi = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} (\rho \Psi) + (U(\rho) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho^2}) \Psi. \quad (13)$$

Знайти точний розв'язок рівняння (13) досить важко, особливо якщо врахувати, що для початку необхідно, виходячи з квантової механіки, точно обчислити функцію $U(\rho)$.

Позначивши ϵ - енергію зв'язку атомів у молекулі (енергія нульових коливань поблизу "дна" $\epsilon + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho^2}$ потенційної ями $U(\rho)$), то одержимо обмеження на число l :

$$\epsilon + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho^2} < 0. \quad (14)$$

Розглянемо спрощену модель задачі-потенціал у вигляді вузької параболічної ями на відстані ρ_0 між атомами, так щоб коливальні рівні енергії не залежали від орбітальних і визначаються за формулою для гармонічного осцилятора, до того ж при обертанні молекули відстань між атомами не збільшується (рисунок 2.), [6].

В цій моделі запишемо повну енергію j - тої молекули кисню визначається за формулою:

$$E_{mj} = \frac{P_{mj}^2}{4m} + \frac{\hbar^2}{m\rho_0^2} l_j(l_j+1) - \epsilon + \hbar\omega(n_j + \frac{1}{2}), \quad (15)$$

де l_j повинна задовольняти нерівність (14).

Користуючись формулами (6) і (15), запишемо повну енергію системи (5) у вигляді формули:

$$E = \sum_{i=1}^{N_a} \frac{P_{ai}^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N_m} \left(\frac{P_{mj}^2}{4m} + \frac{\hbar^2}{m\rho_0^2} l_j(l_j+1) - \epsilon + \hbar\omega(n_j + \frac{1}{2}) \right). \quad (16)$$

Підставивши (16) в (4), ми знайдемо імовірність того, що система складається з N_a атомів кисню, кожен з яких має відповідно імпульс \vec{P}_{ai} , а також з N_m ($N_a + 2N_m = N$) молекул кисню, кожна з яких має відповідно імпульс \vec{P}_{mj} і квантові числа \tilde{m}_j і l_j ($-l_j \leq \tilde{m}_j \leq l_j$).

$$w' = C \exp\left(-\left(\sum_{i=1}^{N_a} \frac{P_{ai}^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N_m} \left(\frac{P_{mj}^2}{4m} + \frac{\hbar^2}{m\rho_0^2} l_j(l_j+1) - \varepsilon + \hbar\omega\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\right)\right) / kT\right) \quad (17)$$

Сумарна імовірність в системі, яка включає фіксовану кількість N атомів, і складається з Na атомів, які вільні, і решти Nm двоатомних молекул ($N=Na+2Nm$).

Для цього спочатку просумуємо формулу (17) по всім квантовим станам з усіма можливими імпульсами \vec{P}_{aj} і \vec{P}_{mj} і квантовими числами \tilde{m}_j і l_j , а тоді підрахуємо кількість усіх перестановок атомів (бо атоми тотожні), при яких величини Na і Nm не змінюються.

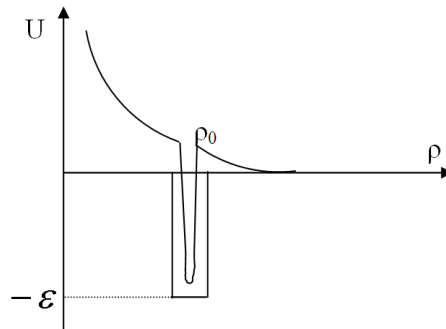


Рисунок 2. - Графік спрощеної моделі потенціальної енергії в залежності від відстані між атомами

Проводимо інтегрування. Аналізуючи стоячу хвилю в прямокутному ящику з розмірами a_x, a_y, a_z та об'ємі $V = a_x a_y a_z$, при стороні a_x вкладається n_x хвиль, тоді отримаємо залежність у вигляді формули:

$$\lambda_x = \frac{a_x}{n_x}; \quad n_x = \frac{a_x}{\lambda_x} = \frac{k_x a_x}{2\pi} = \frac{\hbar k_x a_x}{2\pi\hbar} = \frac{P_x a_x}{h} \quad (18)$$

Отже, в імпульсному просторі в прямокутному паралелепіпеді ($0 \dots P_x, 0 \dots P_y, 0 \dots P_z$) вміщається така кількість квантових станів, які виражені рівністю:

$$\nu = n_x n_y n_z = \frac{P_x P_y P_z}{h^3} \times V \quad (19)$$

Квантові стани рівномірно розподілені по імпульсному простору і виражені формулою:

$$(P_x, P_y, P_z) = \left(\frac{h}{a_x} n_x, \frac{h}{a_y} n_y, \frac{h}{a_z} n_z\right), \quad (20)$$

Додавання по квантовим станам замінюємо інтегруванням по імпульсному простору з мірою, яка виражена рівністю у вигляді формули:

$$\partial\nu = \frac{V}{h^3} \partial P_x \partial P_y \partial P_z = \frac{V}{h^3} \partial^3 P \quad (21)$$

Знаходимо проміжну величину обчислень за формулою:

$$w'_{Na} = C \sum_{\tilde{m}_1, \dots, \tilde{m}_{N_a}} \int e^{-\varepsilon/kT} \frac{V}{h^3} d^3 P_{a1} \frac{V}{h^3} d^3 P_{a2} \dots \frac{V}{h^3} d^3 P_{m1} \frac{V}{h^3} d^3 P_{m2} \dots = \quad (22)$$

$$= C \left(\int e^{-\frac{P_a^2}{2mkT}} \frac{V}{h^3} \partial^3 P_a \right)^{N_a} \times \left(\sum_{m,l,n} \int \exp\left(-\frac{P_m^2}{4mkT} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho_0^2 kT} + \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}{kT}\right) \frac{V}{h^3} \partial^3 P_m \right)^{N_m}$$

В формулі (22) інтеграл по багатьом змінним розбивається на добуток інтегралів, причому всі інтеграли по атомам рівні між собою і всі інтеграли по молекулам також рівні між собою.

Обчислюємо атомний інтеграл за формулою:

$$A = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \frac{V}{h^3} d^3P = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (23)$$

Визначаємо молекулярний інтеграл. Для цього спочатку знайдемо його суму за формулою:

$$\sum_{m;l} \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho_0^2 kT}\right) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^{+l} e^{-al(l+1)} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) e^{-al(l+1)}. \quad (24)$$

Оскільки величина $a = \frac{\hbar^2}{m\rho_0^2 kT} < 1$ вже при звичайних температурах, а тим більше при температурі згоряння паливо-повітряної суміші, то останню суму можна замінити інтегралом $(x = l + 1/2)$ і визначити за формулою:

$$\int_0^{l_{\max}} 2Xe^{-a(x^2-1/4)} dx = \frac{1}{a} e^{a/4} \left(1 - e^{-al_{\max}^2}\right), \quad (25)$$

тоді підставляючи l_{\max} із нерівності (26) у формулу (38) отримаємо:

$$al_{\max}^2 = \frac{\hbar^2}{m\rho_0^2 kT} \times \frac{\varepsilon m\rho_0^2}{\hbar^2} = \frac{\varepsilon}{kT}. \quad (26)$$

Знаходимо суму для коливальної степені свободи за формулою:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-b\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{1}{2 \cdot \text{sh}(b/2)}. \quad (27)$$

молекулярний інтеграл матиме вигляд згідно формули:

$$M = \sum_{l,n} \int \exp\left(-\frac{p^2}{4mkT} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m\rho_0^2 kT} + \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\hbar\omega(n + \frac{1}{2})}{kT}\right) \frac{V}{h^2} d^3P = \frac{V}{h^3} (4\pi mkT)^{3/2} \times \\ \times \frac{m\rho_0^2 kT}{\hbar^2} \frac{e^{a/4} \left(1 - e^{-\varepsilon/kT}\right) e^{\varepsilon/kT}}{2 \cdot \text{sh}(\hbar\omega/2kT)} \approx \frac{V}{h^3} (4\pi mkT)^{3/2} \frac{m\rho_0^2 kT}{2\hbar^2} \frac{e^{\varepsilon/kT}}{\text{sh}(\hbar\omega/2kT)}. \quad (28)$$

Звідки отримуємо рівняння:

$$w'_{Na} = CA^{Na} M^{Nm}, \quad (29)$$

де величини A і M знаходяться відповідно за формулами (23), (28).

Знайдена в рівнянні (29) імовірність стосується тієї ситуації, коли із пронумерованих атомів перші Na вільні, далі два наступні атоми зв'язані в молекулу, і т.д. Але оскільки усі атоми однакові, то довільна їх перестановка матиме таку ж імовірність. Кількість усіх перестановок, у яких Na атомів вільні, а решта $2Na$ зв'язані у молекули попарно, визначаємо за формулою:

$$\frac{N!}{Na! Nm! 2^{Nm}}. \quad (30)$$

Імовірність того, що в системі рівно Na вільних атомів кисню визначаємо за формулою:

$$w_{Na} = \frac{N!}{Na! Nm! 2^{Nm}} w'_{Na} = \frac{N!}{Na! Nm!} CA^{Na} \left(\frac{M}{2}\right)^{Nm}. \quad (31)$$

Середню кількість атомарного кисню знаходимо за формулою:

$$\bar{N}_a = \sum_{Na} Na \omega_{Na}. \quad (32)$$

Нормувальну константу C в (31) знаходимо з умови, що сума всіх ймовірностей дорівнює одиниці:

$$1 = \sum_{Na} \omega_{Na} = c \sum_{Na} \frac{N!}{Na!Nm!} A^{Na} \left(\frac{M}{2}\right)^{Nm}, \quad (33)$$

$$\text{тоді } \bar{N}_a = \sum_{Na} Na \frac{N!}{Na!Nm!} A^{Na} \left(\frac{M}{2}\right)^{Nm} / \left(\sum_{Na} \frac{N!}{Na!Nm!} A^{Na} \left(\frac{M}{2}\right)^{Nm} \right). \quad (34)$$

Відношення (34) можна визначити, якщо зауважити, що при великих N біноміальні коефіцієнти мають різко виражений максимум, який і дасть нам \bar{N}_a в точці максимуму. Аналогічно до використання похідної в екстремумі гладкої функції, користуємось різницею сусідніх доданків. В точці максимуму ця різниця дорівнює нулю, тобто сусідні доданки рівні:

$$\omega_{Na} = \omega_{Na+2}. \quad (35)$$

$$\text{Тоді } \frac{N!}{Na!Nm!} A^{Na} \left(\frac{M}{2}\right)^{Nm} = \frac{N!}{(Na+2)!(Nm-1)!} A^{Na+2} \left(\frac{M}{2}\right)^{Nm-1} \\ (Na+2)(Na+1)\frac{M}{2} = N_m A^2. \quad (36)$$

Знехтувавши одиницею в порівнянні з кількістю Na отримаємо формулу:

$$N_a^2 = \frac{2A^2}{M} N_m, \quad (37)$$

переходячи до концентрацій $n_0 = Na/V$, $n_{o_2} = Nm/V$, отримаємо формулу:

$$n_o^2 = \frac{2A^2}{MV} n_{o_2}, \text{ або } n_o = K \sqrt{n_{o_2}}, \quad (38)$$

де коефіцієнт, що визначається, буде виражений у вигляді формули:

$$K_0 = \sqrt{\frac{2A^2}{MV}} = \left(\frac{2 \frac{V^2}{h^6} (2\pi mkT)^3 \cdot 2 \cdot sh(\hbar\omega/2kT)}{\frac{V^2}{h^3} (4\pi mkT)^{3/2} \frac{\rho_0^2}{\hbar^2} mkT \cdot e^{\varepsilon/kT}} \right)^{1/2} = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{mkT}{\pi h^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} \sqrt{sh(\hbar\omega/2kT)}, \quad (39)$$

де ρ_0 – відстань між атомами в молекулі.

Визначаємо теплоту реакції відповідно до формули, що майже співпадає з табличними даними [2]: $O + O \leftrightarrow O_2 + 117 \text{ ккал.}$, $117 \text{ ккал} \approx 490000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$,

$$\frac{\varepsilon}{2kT} = \frac{N_{\text{Авогадро}} \cdot \varepsilon}{2RT} = \frac{490000}{2RT} = \frac{245000}{RT}, \text{ тобто } K \approx e^{\frac{245000}{RT}}. \quad (40)$$

Якщо прийняти, приблизно, $\rho_0 \approx 0,5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ м}$, то коефіцієнт перед експонентою при $T=2000 \text{ К}$ визначається за формулою:

$$\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{mkT}{\pi h^2} \right)^{1/4} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-11}} \cdot \left(\frac{0,016 \cdot 8,3 \cdot 2000}{N_{\text{Авог}}^2 \cdot \pi \cdot (6,6 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{1/4} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-11}} \left(\frac{0,016 \cdot 8,3 \cdot 2000}{(6 \cdot 10^{23})^2 \cdot 3,14 \cdot (6,6 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{1/4} = \\ = 3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3/2}. \quad (41)$$

Із врахуванням коливальних степенів свободи і значення $\hbar\omega = 0,20 \text{ eV}$ [6], запишемо константу рівноваги атомарного кисню у вигляді формули, де температура T виражена в K :

$$K_0 = 3 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{T}{2000} \right)^{1/4} \cdot \sqrt{sh\left(\frac{11000}{T}\right)} \cdot \exp\left(\frac{30000}{T}\right). \quad (42)$$

ВИСНОВКИ. Розглянута теорія утворення оксидів азоту в циліндрі бензинового двигуна, в зв'язку з високою токсичністю та складним процесом нейтралізації NO_x . Удосконалено розрахункову математичну модель утворення NO_x шляхом уточнення коефіцієнта атомарного кисню K_0 із застосуванням детального квантово-механічного розрахунку.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Звонов В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. [2-е изд., перераб.]/ В.А.Звонов - М.: Машиностроение, 1981. - 160 с.
2. Зельдович Я.Б. Окисление азота при горении / Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А. - М., Изд-во АН СССР, 1947 - 147с.
3. Гутаревич Ю.Ф. Запобігання забрудненню повітря двигунами./ Ю.Ф.Гутаревич – К.: Урожай, 1982. - 64 с.
4. Атрощенко В.И. Технология связанного азота / В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др. – К.: Вища школа, 1985 - 327 с.
5. Ландау Л.Д. Краткий курс теоретической физики. [в двух томах]/ Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. —М.: Наука, 1972.— Т. II. Квантовая механика. — 368 с.
6. Филиппов А.З. Токсичность отработавших газов тепловых двигателей. / А.З. Филиппов - К.: Вища школа, 1980. - 160 с.

РЕФЕРАТ

Герасимчук Ю.А. Герасимчук Ю.А. Розрахунок коефіцієнта атомарного кисню для визначення концентрації оксидів азоту в циліндрі двигуна внутрішнього згорання. // Вісник НТУ. – К.: НТУ – 2012. – Вип. 26.

Автомобільний транспорт посідає домінуючу роль у розв'язанні проблем енергозбереження та забруднення навколишнього середовища. Джерелами викидів шкідливих речовин є відпрацьовані гази (ВГ) двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), на долю яких припадає 95...98 %. Одними із основних токсичних компонентів (ТК) відпрацьованих газів ДВЗ є оксиди азоту (NO_x), яких щорічно викидається в атмосферу понад 400 млн. тонн. Оксиди азоту мають відносно високу токсичність в порівнянні з іншими ТК і важко піддаються нейтралізації. Ці данні переконливо свідчать про надзвичайну гостроту цієї проблеми та акцентують на потребі її вирішення.

Вчені (Зельдович, Франк-Каменецкий, Стюарт, Старкман, Ейза, Гибе та ін.), досліджуючи механізм утворення оксидів азоту при високих температурах, провели велику теоретичну та експериментальну роботу. В їх наукових роботах було представлено теорію та механізм утворення NO, а також термохімічні розрахунки для визначення оксидів азоту в процесі згорання. Але при ретельному аналізі цих робіт і відпрацьованні розрахункової моделі утворення NO в деяких складових і коефіцієнтах помічено ряд неточностей, або деякі їх значення мають велику похибку, що в подальших розрахунках суттєво впливатимуть на кінцевий результат.

В статті розглянуто механізм утворення одного із основних токсичних компонентів ВГ автотракторних двигунів — оксиду азоту. Увага зосереджена на точному визначенні головних чинників в механізмі утворення NO — концентраціях атомарних кисню та азоту. Проведено детальний квантово-механічний розрахунок константи рівноваги між атомарним та молекулярним киснем. Стаття є етапною для подальших точних розрахунків NO, які містяться у ВГ двигунів внутрішнього згорання.

ДВИГУН ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ, РОБОЧІ ЦИКЛИ, ТОКСИЧНІСТЬ, ВІДПРАЦЬОВАНІ ГАЗИ, ОКСИДИ АЗОТУ

ABSTRACT

Y. Gerasymchuk. Calculation of atomic oxygen to determine the concentration of nitrogen oxides in the cylinder internal combustion engine. // Visnyk NTU. – K.: NTU - 2012. - Vol. 26.

Road transport has the dominant role in solving the problems of energy conservation and pollution. Sources of harmful emissions are exhaust gases of internal combustion engines (ICE), which account for 95 ... 98%. One of the major toxic components (TC) of ICE are exhaust gases, in particular nitrogen oxides (NO_x), which annually are emitting into the atmosphere more than 400 million tons. Nitrogen oxides have relatively high toxicity compared to other TC and are difficult to neutralize. These data clearly demonstrate the extreme severity of the problem and emphasize the need to address it.

Scientists (Zeldovich, Frank-Kamenetsky, Stewart, Starkman, Eisa, Hybe etc.), exploring the mechanism of formation of nitrogen oxides at high temperatures, have done much theoretical and

experimental work. In their scientific papers were presented theory and mechanism of formation of NO, and thermochemical calculations to determine the nitrogen oxides in the combustion process. But after careful analysis of these works and simulating the estimated model NO formation in some components and ratios we observed a number of inaccuracies, or some of their values have great variation that could significantly affect the final result in further calculations.

The paper deals with the mechanism of one of the major toxic components of exhaust gases of automotive engines - nitric oxide. Attention is focused on the precise determination of the main factors in the mechanism of formation of NO - concentrations of atomic oxygen and nitrogen. The detailed quantum-mechanical calculation of the equilibrium constant between the atomic and molecular oxygen. This article is a landmark for further precise calculations of NO, contained in exhaust internal combustion engines.

It was reviewed the formation of the major toxic pollutant in the exhaust of internal combustion engine, the nitric oxide. The attention is focused on the accurate estimate of the major factors in production NO — concentrations of the atomized oxygen and nitrogen. The detailed quantum mechanical calculation is done to get the equilibrium constant between atomic and molecular oxygen. This article is a milestone for the further accurate calculations of NO in the exhaust gases of internal combustion engine.

INTERNAL COMBUSTION ENGINE, WORK CYCLE, POLLUTION, EXHAUST GASES, NITROGEN OXIDES

РЕФЕРАТ

Герасимчук Ю.А. Расчет коэффициента атомарного кислорода для определения концентрации оксидов азота в цилиндре двигателя внутреннего сгорания. // Вестник НТУ. - К.: НТУ - 2012. - Вып. 26.

Автомобильный транспорт занимает доминирующую роль в решении проблем энергосбережения и загрязнения окружающей среды. Источниками выбросов вредных веществ являются отработанные газы (ВГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС), на долю которых приходится 95 ... 98%. Одними из основных токсичных компонентов (ТК) отработавших газов ДВС являются оксиды азота (NO_x), которых ежегодно выбрасывается в атмосферу более 400 млн. тонн. Оксиды азота имеют относительно высокую токсичность по сравнению с другими ТК и трудно поддаются нейтрализации. Эти данные убедительно свидетельствуют о чрезвычайной остроте этой проблемы и акцентируют необходимость ее решения.

Ученые (Зельдович, Франк-Каменецкий, Стюарт, Старкман, Ейза, Гибе и др.), исследуя механизм образования оксидов азота при высоких температурах, провели большую теоретическую и экспериментальную работу. В их научных работах было представлено теорию и механизм образования NO, а также термодимические расчеты для определения оксидов азота в процессе сгорания. Но при тщательном анализе этих работ и отработке расчетной модели образования NO в некоторых составляющих и коэффициентах замечено ряд неточностей, или некоторые их значение имеют большую погрешность, что в дальнейших расчетах существенно влияет на конечный результат.

В статье рассмотрен механизм образования одного из основных токсичных компонентов ВГ автотракторных двигателей - оксида азота. Внимание сосредоточено на точном определении главных факторов в механизме образования NO - концентрация атомарных кислорода и азота. Проведен детальный квантово-механический расчет константы равновесия между атомарным и молекулярным кислородом. Статья является этапной для дальнейших точных расчетов NO, содержащиеся в ВГ двигателей внутреннего сгорания.

ДВИГАТЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ, РАБОЧИЕ ЦИКЛЫ, ТОКСИЧНОСТЬ, ОТРАБОТАННЫЕ ГАЗЫ, ОКСИДЫ АЗОТА