

УДК 629.113

Подзноев Г. П., Халилов В., Абдулгасис У. А.

**ПЕРОКСИДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ
ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

Аннотация. В статье приводятся результаты термодинамического моделирования процесса ввода пероксида водорода в камеру сгорания дизеля. Определены объемы замещения атмосферного кислорода атомарным в количествах, обеспечивающих стехиометрическую пропорцию при взаимодействии с углеводородным топливом. Атомарный кислород является продуктом диссоциации пероксида водорода от теплового воздействия процесса сжатия в камере сгорания и остаточных газов

после адиабатного расширения. Определены также пределы снижения количества топлива, вводимого в камеру сгорания за счет вводимого теплового эквивалента теплообразования процесса диссоциации пероксида водорода.

Ключевые слова: двигатель внутреннего сгорания, перекись водорода, диссоциация, атомарный кислород, дополнительное тепло, расчеты параметров замещения, рециркуляция газов.

Подзноєв Г. П., Халілов В., Абдулгасіс У. А.

ПЕРОКСИДНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЦИКЛИ ДВИГУНА ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ

Анотація. У статті наводяться результати термодинамічного моделювання процесу введення пероксиду водню в камеру згоряння дизеля. Визначено обсяги заміщення атмосферного кисню атомарним в кількостях, що забезпечують стехіометричну пропорцію при взаємодії з вуглеводневим паливом. Атомарний кисень є продуктом дисоціації пероксиду водню від теплового впливу процесу стиснення в камері згоряння і залишкових газів після адиабатного розширення. Визначено також межі зниження кількості палива, яке вводиться в камеру згоряння за рахунок введеного теплового еквівалента теплоутворення процесу дисоціації пероксиду водню.

Ключові слова: двигун внутрішнього згоряння, перекис водню, дисоціація, атомарний кисень, додаткове тепло, розрахунки параметрів заміщення, рециркуляція газів.

Podznoev G. P., Khalilov V., Abdulgazis U. A.

PEROXIDE THERMODYNAMIC CYCLE INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Summary. The article presents the results of thermodynamic modeling of the input process of hydrogen peroxide into the combustion chamber of a diesel engine. Volumes of substitution of atmospheric oxygen in an amount providing an atomic stoichiometric proportion of the interaction with the hydrocarbon fuel, which is the product of dissociation of hydrogen peroxide against heat compression process in the combustion chamber of residual gases after the adiabatic expansion are revealed. Reduction limits of the amount of fuel injected into the combustion chamber through the input of thermal equivalent of heat dissociation of hydrogen peroxide are defined.

Hydrogen peroxide is one of the most produced products of modern chemical industry. There is a trend of increasing demand for it, as an effective oxidant in the pulp and paper industry, textile industry, wastewater treatment, in the aerospace industry. Hydrogen peroxide can be an equally effective oxidizing agent when used in internal combustion engines. The article presents the results of thermodynamic modeling of the input process of hydrogen peroxide into the combustion chamber of a diesel engine. Atmospheric oxygen substitution volumes in an amount providing an atomic stoichiometric proportion of the interaction with the hydrocarbon fuel, which is produced by the dissociation of hydrogen peroxide by heat compression process in the combustion chamber of residual gases after the adiabatic expansion are defined. In the same scope the reduction limits of the amount of fuel injected into the combustion chamber due to the thermal equivalent of heat input of the dissociation of hydrogen peroxide are defined.

Key words: internal combustion engine, hydrogen peroxide, dissociation, atomic oxygen, additional heat, calculation parameters replacement, gas recirculation.

Постановка проблеми. Традиционные термодинамические циклы автомобильных двигателей основаны на использовании кислорода воздуха в качестве окислителя моторного топлива. При этом азот, объем которого в 3,7 раза превышает таковой для кислорода, выполняет лишь роль балластного и, в основном, инертного компонента, теплоемкость которого значительно ниже паров воды и углекислого газа продуктов сгорания. При этом кислород вступает в процесс сгорания в молекулярной форме, а участвует в реакциях сгорания только в атомарном виде. То есть молекула кислорода должна предварительно диссоциировать на два атома и только после этого взаимодействовать с углеродом и водородом

топлива. Подобная диссоциация эндотермична и требует значительных энергетических затрат системы – 486 кДж/моль кислорода. В общем виде эти затраты покрываются нагревом топлива до температуры его воспламенения за счет адиабатного сжатия воздуха или воздушно-топливной смеси в рабочем цилиндре, а в процессе сгорания компенсируются теплотой сгорания. Таким образом, из термодинамического процесса постоянно изымается часть теплоты сгорания топлива на диссоциацию молекул кислорода, что снижает, в конечном счете, количество располагаемой теплоты на процесс адиабатного расширения. Кроме этого, до начала сгорания моторного топлива необходимы затраты те-

пловой энергии на его нагрев до температуры кипения и теплоты парообразования, которые также минусуются из потенциальных энергетических ресурсов термодинамической системы. При этом основные составляющие, например,

дизельного топлива – алкановые фракции ряда тридекан-пентадекан-гептадекан (табл. 1 и рис. 1) [1–3] – имеют существенные различия в затратах теплоты на нагрев до температуры кипения и испарения.

Таблица 1.

Характеристики дизельного топлива по фракциям.

| Название | $\mu_{л}, г$ | % | $t_{кип}, ^\circ C$ | $\rho_{паров}, кг/м^3$ | $\Delta H, кДж/моль$ |
|---------------------------|--------------|----|---------------------|------------------------|----------------------|
| тридекан $C_{13}H_{28}$ | 184 | 50 | 235,4 | 8,21 | -311,728 |
| пентадекан $C_{15}H_{32}$ | 212 | 30 | 270,61 | 9,46 | -352,989 |
| гептадекан $C_{17}H_{36}$ | 240 | 20 | 303 | 10,7 | -394,187 |

Теплота, затрачиваемая на нагрев до температуры кипения:

$$C_{13}H_{28} = 395,4 \text{ кДж/моль} \cdot K \cdot 235,4 \text{ K} = 93,1 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{15}H_{32} = 467,9 \text{ кДж/моль} \cdot K \cdot 270,61 \text{ K} = 126,6 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{17}H_{36} = 542,55 \text{ кДж/моль} \cdot K \cdot 303,0 \text{ K} = 164,4 \text{ кДж/моль}.$$

Теплота, затрачиваемая на нагрев до температуры испарения:

$$C_{13}H_{28} = 40,059 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{15}H_{32} = 40,82 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{17}H_{36} = 35,43 \text{ кДж/моль}.$$

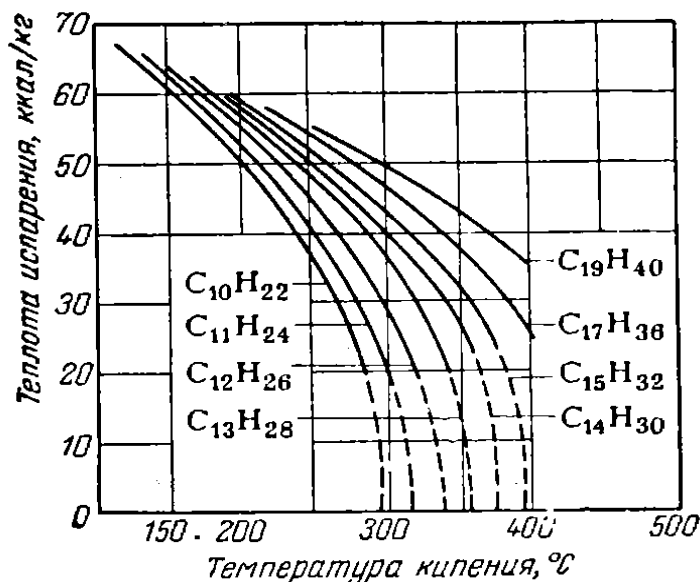
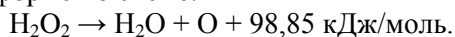


Рис. 1. Зависимость теплоты испарения алканов от температуры кипения.

Все эти безвозвратно теплотозатратные процессы имеют временной параметр и в определенной степени являются своего рода кинетическими ограничителями, регулируемыми результативностью процесса горения и обуславливающих недогар топлива при повышенных режимах работы двигателя. Из-за этого термодинамическая система, например, цикла дизеля до 14–15% от своей потенциально располагаемой теплоты теряет, а с учетом энергии диссоциации молекулы кислорода – до 20–25%.

Решением проблемы может быть использование в качестве окислителя условно избыточного кислорода пероксида водорода, при термодиссоциации которого кислород выделяется в атомарной форме по схеме:



При этом выделяется дополнительное количество теплоты, а атомарный кислород без активации взаимодействует с компонентами топлива. Причем сама диссоциация активизируется уже при 60–70°C и спонтанно (взрывообразно) ускоряется по мере сгорания топлива за счет высокой температуры и каталитического влияния мельчайших примесей в жидкости и стенках реакционного сосуда (камеры сгорания двигателя).

Анализ литературы. Для возможности адаптации автотранспорта к применению добавок пероксида водорода обратимся к его свойствам. Чистый пероксид водорода почти в полтора раза тяжелее воды (плотность при 20°C равна 1,45 г/см³). Замерзает H₂O₂ при температуре немного меньшей, чем температура замерзания воды (при -0,41°C). Но растворы H₂O₂ в воде за-

мерзают при значительно более низкой температуре: 30%-ный раствор – при -30°C , а 60%-ный – при -53°C . Кипит H_2O_2 при температуре более высокой, чем обычная вода, – при $150,2^{\circ}\text{C}$. Содержание активного кислорода в ней составляет

47%, т. е. значительно выше такового для других веществ [4]. На основании обычных структурных представлений молекула пероксида водорода выражается как удвоенный гидроксил $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ [4; 5] (рис. 2).

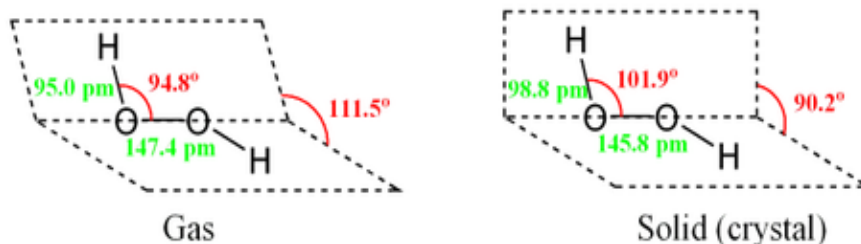


Рис. 2. Несимметричность строения молекулы пероксида водорода [4].

Вследствие несимметричности молекула H_2O_2 сильно полярна ($\mu = 0,7 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) и разлагается на кислород и воду при небольшом нагревании, под действием ультрафиолетового излучения, а также в присутствии ионов и молекул переходных металлов. Теоретически могут образоваться и радикалы OH в результате разрыва более слабой связи $\text{O}-\text{O}$, но для этого нужна довольно высокая температура.

Несмотря на относительно небольшую энергию разрыва этой связи в молекуле H_2O_2 (она равна 214 кДж/моль, что в 2,3 раза меньше, чем для связи $\text{H}-\text{OH}$ в молекуле воды), связь $\text{O}-\text{O}$ все же достаточно прочная, чтобы пероксид водорода был абсолютно устойчив при комнатной температуре. И даже при температуре кипения (150°C) он должен разлагаться очень медленно. Расчет показывает, что при этой температуре разложение на 0,5% должно происходить тоже достаточно медленно, даже если длина цепи равна 1000 звеньям. Несоответствие расчетов и опытных данных объясняется каталитическим разложением, вызванным каталитическим влиянием мельчайших примесей в жидкости. Поэтому измеренная многими авторами энергия активации разложения H_2O_2 всегда значительно меньше, чем 214 кДж/моль даже «в отсутствие катализатора». Особенно активными катализаторами разложения H_2O_2 являются соединения некоторых металлов (Cu , Fe , Mn и др.), причём заметно действуют даже такие их следы, которые не поддаются прямому аналитическому определению. В значительной мере интенсифицирует каталитическое разложение пероксида слабощелочная среда. Разложение пероксида водорода идёт быстрее при нагревании и на свету. С водой (а также со спиртом) H_2O_2 смешивается в любых соотношениях.

Теплоемкость H_2O_2 , вычисленная из теплоемкости 34,25% раствора, равна 89,33 Дж/моль·К для температуры $30^{\circ}-50^{\circ}$ (по Спрингу). Состав пероксида водорода определен уже давно; еще

Луи Жак Тенар нашел, что один объем H_2O_2 , разлагаясь на воду и кислород, выделяет 475 объемов последнего (при 14°C и 760 мм). Энтальпия образования в газообразной фазе – 135,9 кДж/моль, в жидкой – 187,8 кДж/моль. Нижний концентрационный предел воспламенения – 26 мол.% [6].

То, что перекись является жидкостью и может оставаться ею в водных растворах при температуре до -50°C , обеспечивает легкость ее подачи, простоту регулировки процесса и возможность произвольной его остановки. Разложение перекиси водорода легко осуществляется с помощью катализаторов, причем, в отличие от таких веществ как Na_2O_4 , происходит полностью и практически не зависит от температуры внешней среды.

Перекись водорода не взрывается при ударе и нагревании. Как показали специальные исследования, высококонцентрированная перекись водорода не детонирует под действием механических импульсов.

При концентрации до 65–70% перекись водорода не вызывает воспламенения тканей, дерева и т. п. При более высоких концентрациях воспламенение тканей может произойти только при наличии катализаторов. В отсутствие катализаторов, например при попадании на чистый хлопок или полированное дерево, даже 90%-ная перекись не вызывает их воспламенения.

В этом отношении стабилизированные водные растворы перекиси водорода выгодно отличаются от сжатого кислорода в баллонах, детонирующего под влиянием механических импульсов или загрязнений трубопроводов маслами и т. п., а также от перекисей щелочных металлов, воспламеняющих ткани, легко образующих взрывчатые смеси и неудобных в обращении.

При хранении перекись водорода не портится в результате действия углекислого газа или влаги воздуха. При хранении в алюминиевых баках, стоящих под открытым небом, потери пере-

киси составляют всего 1% в год. H_2O_2 разлагается на кислород и воду, поэтому не имеет долговременной токсичности и не представляет опасности для окружающей среды.

Фторополимеры типа политетрафторэтилен (PTFE – polytetrafluoroethylene), полихлоротрифторэтилен (PCTFE – polychlorotrifluoroethylene) и фторид поливинилидена (PVDF – polyvinylidene fluoride) не разлагаются под действием перекиси. Они также приводят к замедлению разложения перекиси, так что эти материалы можно использовать для покрытия баков или промежуточных ёмкостей, если в них требуется хранить топливо в течение нескольких месяцев или лет. Аналогичным образом уплотнители из фтороэластомера (из стандартного «витона») и фторсодержащие смазки вполне подходят для длительного контакта с перекисью. Поликарбонатный пластик не поддаётся воздействию концентрированной перекиси. Этот материал, не образующий осколков, используется везде, где необходима прозрачность. Эти случаи включают создание прототипов со сложной внутренней структурой и баков, в которых необходимо видеть уровень жидкости.

Разложение одного процента перекиси, содержащейся в закрытом сосуде с 10% свободного объёма, поднимает давление до почти 600 psi (фунтов на квадратный дюйм), т. е. примерно до 40 атмосфер. Это число показывает, что уменьшение эффективности перекиси при понижении её концентрации значительно менее важно, чем соображения безопасности при хранении.

Пероксид водорода находит весьма широкое применение. Это один из наиболее крупнотоннажных продуктов современной промышленной химии. Спрос на него растёт темпами около 10% в год при текущих мировых мощностях 2,4 млн. тонн. Пероксид водорода является одним из наиболее современных экологически безопасных эффективных окисляющих агентов, который во все большей степени используется для очистки сточных вод, но главным образом (до 65%) в целлюлозно-бумажной промышленности.

Пероксид водорода находит широкое применение, а его мировое производство исчисляется сотнями тысяч тонн в год. Его используют для получения неорганических пероксидов, как окислитель ракетных топлив, в органических синтезах, для отбеливания масел, жиров, тканей, бумаги, для очистки полупроводниковых материалов, для извлечения из руд ценных металлов (например, урана путем перевода его нерастворимой формы в растворимую), для обезвреживания сточных вод [7].

В качестве энергоносителя пероксид водорода был разработан и использован немецким

инженером Гельмутом Вальтером в тридцатых годах XX века [8; 9]. В ходе проведения опытов им было установлено, что при разложении одного килограмма 80%-ной перекиси водорода выделяется 2,3 МДж теплоты. За счет выделения такого количества тепла вся вода испарялась, а образующаяся при этом парокислородная смесь нагревалась до температуры 723 К и далее использовалась в паровой турбине. Идею было решено использовать для создания морского подводного двигателя, получившего название «турбина профессора Вальтера». После 1945 года в английской модификации к паротурбинному двигателю был дополнительно подключен дизельный двигатель, работавший на кислороде, образующемся при разложении перекиси водорода. Этот способ был назван «горячим» (рис. 3).

Для образования в парогазотурбинной установке парокислородной смеси жидкая перекись водорода подавалась к трехкомпонентному насосу, к которому были подведены трубопроводы от емкостей жидкого топлива и воды. Затем через форсунки пероксид попадал в камеру разложения, где при помощи катализатора распался на водяной пар и кислород. Далее все перечисленные компоненты поступали в камеру сгорания. Четырехкомпонентный регулятор автоматически подавал пероксид, воду и топливо в строго определенных соотношениях. Топливо сгорало в среде, насыщенной свободным кислородом. Температура продуктов горения достигала 2000°C. Для ее снижения перед лопатками турбины до 550°C в камеру горения водяным насосом через те же четырехкомпонентный регулятор и трехкомпонентный переключатель подавалась питательная вода. Парогаз, состоявший из паров воды и углекислоты, из камеры горения через сепаратор поступал в турбину, вращавшую через понижающий редуктор гребной винт. Из турбины отработавший парогаз поступал в конденсатор смешения, где охлаждался, смешиваясь с подаваемой в конденсатор водой. На каждые 15 т высококонцентрированной перекиси водорода расходовалось 1,5 т дизельного топлива.

КПД двигателей Вальтера с использованием выделяющегося при реакции разложения перекиси водорода атомарного кислорода путём сжигания в нём жидких органических топлив был значительно выше, что вытекает из сравнения энергопотенци различных комбинаций компонентов топлив. Например, как однокомпонентное топливо, пероксид обладает высокой плотностью ($>1300 \text{ кг/м}^3$) и удельным импульсом в вакууме около 150 с (примерно 1500 м/с), а спирт или углеводород в сочетании с пероксидом способны поднять удельный импульс до 250–300 с (примерно от 2500 до 3000 м/с).

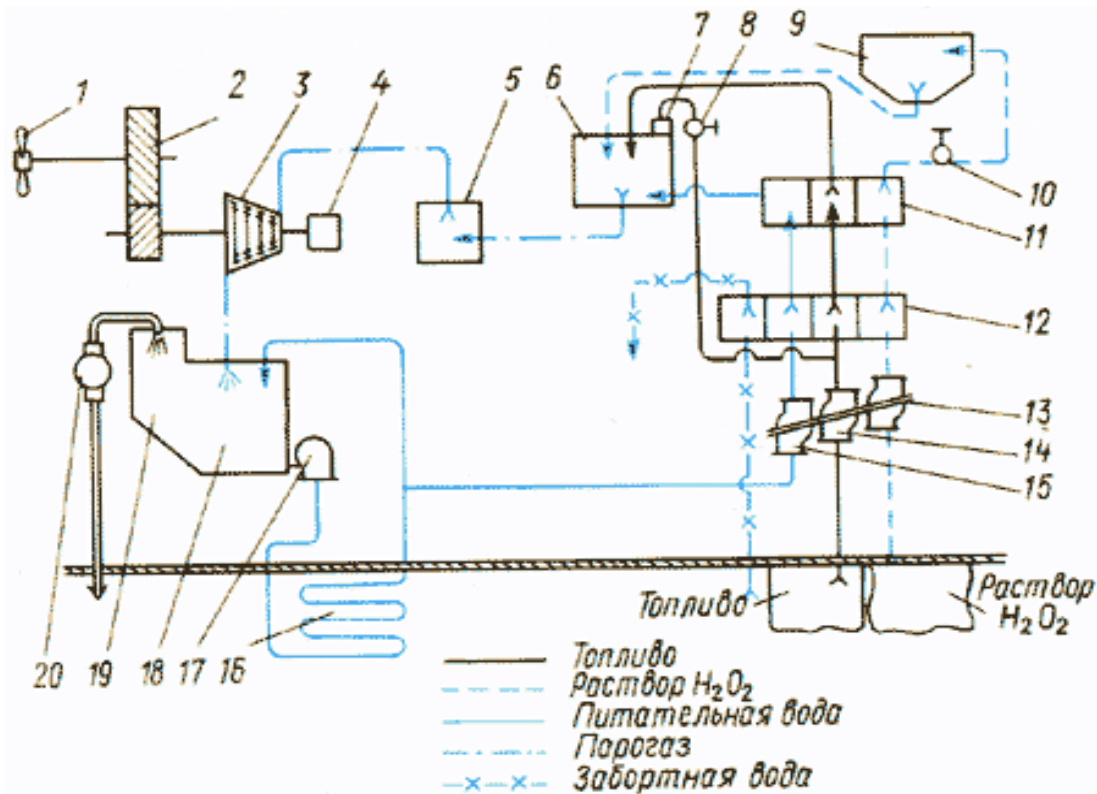


Рис. 3. Принципиальная схема парогазотурбинной установки Вальтера [6]:

- 1 – гребной винт; 2 – редуктор; 3 – турбина; 4 – гребной электродвигатель; 5 – сепаратор; 6 – камера сгорания; 7 – запальное устройство; 8 – клапан растопочного трубопровода; 9 – камера разложения; 10 – клапан включения форсунок; 11 – трехкомпонентный переключатель; 12 – четырехкомпонентный регулятор; 13 – насос раствора перекиси водорода; 14 – топливный насос; 15 – водяной насос; 16 – охладитель конденсата; 17 – конденсатный насос; 18 – конденсатор смешения; 19 – газосборник; 20 – углекислотный компрессор.

Другим направлением использования пероксида стало создание авиационных жидкостно-реактивных двигателей различного назначения – от стартовых ускорителей и торпедных систем до двигательных установок самолетов и планирующих авиационных бомб-ракет.

Температура в камере сгорания реактивных двигателей, использовавших пероксид водорода и жидкие горючие (например, метанол, нефть), была значительно более высокой, чем температура паро-кислородного парагаза, и достигала температур, свойственных камерам сгорания жидкостно-реактивных двигателей (ЖРД).

Первыми нашли применение вспомогательные ЖРД, работающие на перекиси водорода. Создание таких ЖРД было относительно простым делом, поскольку перекись водорода уже применялась до этого в ракетных двигательных установках как монотопливо и как источник получения газа для привода турбокомпрессорных агрегатов. Кроме того, в США, например, были испытаны ЖРД для реактивных систем управления экспериментальными самолетами-ракетопланами.

Для ЖРД, работающих на 90%-ной перекиси водорода, температура газов в камере разложения составляет около 800°C, а удельный импульс –

примерно 1400–1600 м/с. Топливу с большей концентрацией перекиси водорода соответствуют более высокие значения указанных параметров. С повышением концентрации перекиси водорода возрастают требования к выбору конструкционных материалов и очистке рабочих элементов, контактирующих с топливом, с целью избегания самопроизвольного его разложения. Относительно низкая температура газов, образующихся при разложении перекиси водорода, позволяет изготавливать камеры ЖРД, работающие на этом топливе, из обычной нержавеющей стали (рассчитывая на их охлаждение путем излучения) [10].

Такие двигатели (конструкции фирмы Белл) использовались, например, в 1962–1963 гг. на космическом корабле «Меркурий» и применяются с 1963 г. на ракетной ступени «Центавр». На корабле «Меркурий» использовалось 18 ЖРД, объединенных в две независимые реактивные системы управления – автоматическую и ручную. В автоматической системе применялись работающие в импульсном режиме ЖРД трех типов – с тягой 0,45, 2,7 и 11 кг. В ручной системе, которая являлась резервной, применялись ЖРД последних двух типов, но с регулируемой тягой.

На ракетной ступени «Центавр» используются 12 вспомогательных ЖРД с тягой 2,7 кг каждый, объединенных в 4 блока, установленные на периферии ступени. Они обеспечивают ориентацию ступени, осаждение топлива в баке и торможение ступени при отделении космического аппарата.

В настоящее время пероксид водорода сравнительно широко применяется в ракетно-космической технике России, в частности в парогазогенераторах турбонасосного агрегата двигателей первой и второй ступеней ракеты-носителя «Союз-У», а также микро-ЖРД системы управления пуском спускаемого аппарата кораблей серии «Союз». По результатам многочисленных научно-исследовательских разработок пероксид водорода был признан перспективным энергоносителем по критерию «стоимость / эффективность». Комбинация «пероксид водорода – керосин» имеет ряд достоинств, которые делают ее весьма удобной для использования в качестве топлива для двигателей. Основные достоинства – самая высокая плотность топлива (1270 кг/м^3), а также нетоксичность при хранении и после сгорания в двигателе и по экологичности сопоставимость с комбинацией «водород – кислород» [11].

Вспомогательные ЖРД на двухкомпонентном топливе получили не меньшее применение в космонавтике, нежели двигатели на монотопливе. Их создание в большой степени было ускорено разработкой программ пилотируемых космических полетов. Они сыграли, в частности, большую роль в осуществлении программы «Аполлон». В ракетно-космической системе «Сатурн-5-Аполлон» применяется 52 вспомогательных космических ЖРД четырех типов с тягой от 34 до 68 кг. Они работают на всех этапах космического полета, начиная с запуска корабля «Аполлон» к Луне и кончая возвращением астронавтов на Землю.

Целью работы является определение тепловой эффективности ввода в термодинамический процесс в камере сгорания дизельного двигателя автомобиля пероксида водорода без доступа атмосферного воздуха с учетом тепла остаточных газов адиабатного расширения.

Изложение основного материала. Как показывает вышеприведенный обзор, пероксид водорода является достаточно хорошо изученным и практически апробированным эффективным энергоносителем для парогазотурбинных, дизельных и реактивных двигателей. К этому следует добавить также весьма немаловажное обстоятельство, что перекись водорода вполне доступна коммерчески в широком диапазоне концентраций, степеней очистки и количествах, отличаясь к тому же высокой степенью экологичности.

В то же время в традиционных автомобильных двигателях возможность использования пероксида водорода совершенно проигнорирована и даже не рассматривалась за всю историю их развития в качестве потенциального энергоносителя, что представляется весьма странным, поскольку содержание термодинамически активного кислорода в пероксиде составляет около 47%, а в воздухе – всего 21%. К тому же, как было отмечено выше, при использовании кислорода воздуха требуются существенные затраты энергии на диссоциацию его молекул на атомы (энергия активации), которая забирается из располагаемой энергии и не используется для совершения полезной работы адиабатного расширения. В случае пероксида кислород выделяется сразу в атомарном состоянии и способен к мгновенному взаимодействию с углеводородами моторного топлива.

Далее представлены результаты термодинамического моделирования вариантов использования пероксида в дизельном цикле в сравнении с традиционным дизелем (табл. 2–5).

Таблица 2.

Расчет материального баланса традиционного процесса горения дизтоплива (масса дизтоплива 0,05 г).

| | Исходные продукты | | | | Конечные продукты | | | | |
|-----------------------|------------------------------|----------------|--------------|--------|-------------------|------------------------|--------------|--------------|--------|
| | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | 23O_2 | N_2 | Сумма | 15CO_2 | $16\text{H}_2\text{O}$ | N_2 | O_2 | Сумма |
| $\mu_{\text{и}}$ | 212 | 736 | 2390 | | 660 | 288 | 2390 | 0 | 0 |
| ΔH_{298}^0 | -359,2 | 0 | 0 | -359,2 | 5902,7 | 5902,7 | 0 | 0 | 9772,2 |
| m (г) | 0,114 | 0,3958 | 1,2866 | 1,6824 | 0,3549 | 0,1549 | 2,1676 | 0,2674 | 2,9448 |
| наддув | | 0,2674 | 0,8810 | 1,1484 | | | | | |
| всего | | 0,6632 | 2,1676 | 2,8308 | | | | | |
| V (дм^3) | 0,0132 | 0,3025 | 1,1237 | 1,4262 | 1,4262 | 0,2151 | 1,8931 | 0,2044 | 2,5086 |
| наддув | | 0,2044 | 0,7694 | 0,7694 | | | | | |
| всего | | 0,5069 | 0,7694 | 2,4 | | | | | |
| μ | 0,00054 | 0,0207 | 0,0774 | 0,0986 | 0,0081 | 0,0086 | 0,0774 | 0,0774 | 0,1025 |

$$\Delta H_{298} = (-5902,7) + (-3869,5) - (-359,2) = -9413 \text{ кДж/моль } \text{C}_{15}\text{H}_{32}.$$

$$Q_1 = 9413 \cdot 0,00054 = 5,083 \text{ кДж} = 5083 \text{ Дж}.$$

Для расчета варианта с пероксидом водорода использован раствор последнего в воде в стехиометрической пропорции ($46\text{H}_2\text{O}_2 + 69\text{H}_2\text{O}$)

или по объему ($60\% \text{H}_2\text{O}_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}$) (табл. 3) и в соотношении $80\% \text{H}_2\text{O}_2 + 20\% \text{H}_2\text{O}$ (табл. 4, 5).

Таблица 3.

Расчет материального баланса сгорания дизтоплива массой 0,05 г с пероксидом водорода 60%.

| | Исходные продукты | | | | Сумма | Конечные продукты | | | Сумма |
|------------------------|------------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------|---|------------------------------------|---------|
| | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | $46\text{H}_2\text{O}_2 + 69\text{H}_2\text{O}$ | | | | 15CO_2 | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | | |
| | | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | $46\text{H}_2\text{O}$ (диссоц.) | H_2O (свобод.) | | | $16\text{H}_2\text{O}$ (реакц.) | $16\text{H}_2\text{O}$ (реакц.) | |
| μ_m | 212 | 736 | | | 948 | 660 | 288 | | 948 |
| m (г) | 0,05 | 0,1736 | 0,1953 | 0,2459 | 0,6648 | 0,1557 | 0,0679 | 0,4412 | 0,6648 |
| V (дм ³) | | | | | | 0,0860 | 0,0943 | 0,6127 | 0,8583 |
| ΔH_{298}^0 | -359,2 | 0 | | | -359,2 | -5902,7 | -3869,5 | | -9772,2 |
| μ | 0,00024 | 0,0054 | 0,01085 | 0,01366 | 0,03015 | 0,00354 | 0,00377 | 0,0245 | 0,03181 |

$$\Delta H_{\text{сгорания}} = (-9772,2) - (-359,2) = -9413 \text{ кДж/моль} \cdot 0,00024 \text{ моль} = -2259,1 \text{ Дж.}$$

Тепловой эффект процесса:

$$Q_1(\text{сгорание}) = +2259,1 \text{ Дж.}$$

$$Q_2(\text{диссоц. } \text{H}_2\text{O}_2) = 105,74 \text{ кДж/моль} \cdot (0,01085 + 0,0054) \text{ моль } \text{H}_2\text{O}_2 = 1718,3 \text{ Дж.}$$

$$Q_3(\text{диссоц. } \text{O}_2) = 15215,2 \text{ Дж/г} \cdot 0,1736 \text{ г} = 2641,4 \text{ Дж.}$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 2259,1 + 1718,3 + 2641,4 = 6618,8 \text{ Дж.}$$

Таблица 4.

Расчет материального баланса сгорания дизтоплива массой 0,03 г с пероксидом водорода 80%.

| | Исходные продукты | | | | Сумма | Конечные продукты | | | Сумма |
|------------------------|------------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------|---|------------------------------------|---------|
| | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | $46\text{H}_2\text{O}_2 + 11,5\text{H}_2\text{O}$ | | | | 15CO_2 | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | | |
| | | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | $46\text{H}_2\text{O}$ (диссоц.) | H_2O (свобод.) | | | $16\text{H}_2\text{O}$ (реакц.) | $16\text{H}_2\text{O}$ (реакц.) | |
| μ_m | 212 | 736 | | | 948 | 660 | 288 | | 948 |
| m (г) | 0,03 | 0,1042 | 0,1172 | 0,0554 | 0,3068 | 0,0934 | 0,0408 | 0,1726 | 0,3068 |
| V (дм ³) | | | | | | 0,0516 | 0,0567 | 0,2397 | 0,3808 |
| ΔH_{298}^0 | -359,2 | 0 | | | -359,2 | -5902,7 | -3869,5 | | -9772,2 |
| μ | 0,00014 | 0,0033 | 0,0065 | 0,00308 | 0,01302 | 0,00212 | 0,00227 | 0,00959 | 0,01398 |

$$\Delta H_{\text{сгорания}} = (-9772,2) - (-359,2) = -9413 \text{ кДж/моль} \cdot 0,00014 = -1317,8 \text{ Дж.}$$

Тепловой эффект процесса:

$$Q_1(\text{сгорание}) = +1317,8 \text{ Дж.}$$

$$Q_2(\text{диссоц. } \text{H}_2\text{O}_2) = 105,74 \text{ кДж/моль} \cdot (0,0033 + 0,0065) \text{ моль } \text{H}_2\text{O}_2 = +1036,3 \text{ Дж.}$$

$$Q_3(\text{диссоц. } 2\text{O} \rightarrow \text{O}_2) = 15215,2 \text{ Дж/г} \cdot 0,1042 \text{ г} = +1585,4 \text{ Дж.}$$

$$\Sigma Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 1317,8 + 1036,3 + 1585,4 = +3939,5 \text{ Дж.}$$

Как следует из расчетов по суммарному тепловому балансу потенциально располагаемой теплоты, вариант традиционного дизельного цикла с расходом топлива 0,114 г адекватен таковому для дизель-пероксидного цикла в области их расходных показателей 0,03–0,05 г по $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$.

Рассмотренный вариант дизельного цикла не предполагает использования для сгорания атмосферного воздуха и, соответственно, полностью исключает участие в последующих процессах также и атмосферного азота, поскольку окислителем дизтоплива здесь является кислород пероксида, подаваемый в процесс в виде жидкой фазы. В этом случае для адиабатного сжатия вместо традиционного воздуха может быть использована часть отработавших газов после адиабатного расширения. Учитывая, что и в том и другом случае поршень находится в нижней

мертвой точке, возникает возможность не выпускать весь объем отработавших газов, а перекрыть выпускной клапан в определенной точке движения поршня вверх и произвести сжатие оставшейся части отработавших газов. В этом случае химически инертная газовая фаза ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) возвращается в начало цикла, привнося с собой часть теплоты отработавших газов, сбрасываемой в традиционном цикле в окружающую среду.

Условно принимая в идеализированном традиционном цикле дизеля КПД адиабатного расширения равным 0,5 и соответствующее этому количество теплоты отработавших газов от располагаемой – 5083 Дж, можно рассчитать ее регенеративную часть на уровне 2500 Дж. Включая ее в расчет общей теплоты, вводимой в процесс, получим количество потенциально располагаемой теплоты для рассмотренного выше перок-

сидного варианта с 0,03 г $C_{15}H_{32}$: $\Sigma Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 1317,8 + 1036,3 + 1585,4 + 2500 = +6439,5$ Дж.

В этом случае приведенное количество исходного дизтоплива, адекватное условно ориен-

тированной теплоте традиционного цикла дизеля (5083 Дж) будет близко к 0,025 г.

Расходный стехиометрический материальный баланс дизель-пероксидного цикла представлен в табл. 5.

Таблица 5.

Расчет материального баланса сгорания дизтоплива массой 0,025 г с пероксидом водорода 80%.

| | Исходные продукты | | | | Сумма | Конечные продукты | | | |
|------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------|-------------------|----------------------|----------------------|---------|
| | $C_{15}H_{32}$ | $46H_2O_2 + 11,5H_2O$ | | | | $15CO_2$ | $H_2O + H_2O$ | | Сумма |
| | | $C_{15}H_{32}$ | $46H_2O$ (диссоц.) | H_2O (свобод.) | | | $16H_2O$ (реакц.) | $16H_2O$ (реакц.) | |
| μ_m | 212 | 736 | | | 948 | 660 | 288 | | 948 |
| m (г) | 0,025 | 0,0868 | 0,0977 | 0,0977 | 0,2556 | 0,0778 | 0,0340 | 0,1438 | 0,2556 |
| V (дм ³) | | | | | | 0,0430 | 0,0472 | 0,1997 | 0,2899 |
| ΔH_{298}^0 | -359,2 | 0 | | | -359,2 | -5902,7 | -3869,5 | | -9772,2 |
| μ | 0,00012 | 0,0027 | 0,00543 | 0,00256 | 0,01081 | 0,00177 | 0,00189 | 0,00799 | 0,01165 |

$$\Delta H_{\text{сгорания}} = (-9772,2) - (-359,2) = -9413 \text{ кДж/моль} \cdot 0,00012 = -1129,5 \text{ Дж.}$$

Тепловой эффект процесса:

$$Q_1(\text{сгорание}) = +1129,5 \text{ Дж.}$$

$$Q_2(\text{диссоц. } H_2O_2) = 105,74 \text{ кДж/моль} \cdot (0,00543 + 0,0027) \text{ моль } H_2O_2 = 859,2 \text{ Дж.}$$

$$Q_3(\text{диссоц. } 2O \rightarrow O_2) = 15215,2 \text{ Дж/г} \cdot 0,0868 \text{ г} = 1320,7 \text{ Дж.}$$

$$Q_4(\text{отраб. газы}) = 2500 \text{ Дж.}$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 1129,5 + 859,2 + 1320,7 + 2500 = 5809,4 \text{ Дж.}$$

В этом случае по суммарному тепловому балансу потенциально располагаемой теплоты вариант традиционного дизельного цикла с расходом топлива 0,114 г адекватен таковому для дизель-пероксидного цикла в области их расходных показателей 0,025 г по $C_{15}H_{32}$, по монопероксиду водорода 0,1845 г и по свободной воде 0,0461 г. Соответственно, расход 80%-ного пероксида в объемном выражении составит $0,1318 + 0,0461 = 0,1779$ см³. При условно принимаемом усредненном количестве оборотов 2000 об/мин расход исходных компонентов в рассмотренном диапазоне составит для дизтоплива на уровне 3,75 дм³/час, а 80%-ного водного раствора пероксида – 21,35 дм³/час.

Как следует из расчетов, на фоне адекватности энергобаланса и почти пятикратного снижения расхода дизтоплива резко возрастает расходный объем пероксида водорода. Подобное асимметричное соотношение компонентов энергообеспечения дизельного двигателя вполне приемлемо для стационарных дизель-генераторных станций ввиду резко повышенной экологичности их работы, но заметно усложняет эксплуатацию автомобиля.

Выводы. Проведенные исследования термодинамических циклов с участием пероксида водорода в качестве кислородообразующего компонента в камере сгорания выявили следующие особенности.

1. За счет дополнительного ввода теплоты при диссоциации пероксида и снижения энергии

активации реакции молекулярного кислорода достигается снижение расхода исходного дизельного топлива.

2. Значительно улучшается кинетика сгорания углеводородного топлива.

3. Существенно улучшаются экологические показатели автомобиля.

4. Выявляется необходимость определения оптимального сочетания количества вводимого в процесс 80%-ного водного раствора пероксида с поступающим количеством воздуха в двигатель для уменьшения его заправочного веса в бортовые емкости автомобиля.

5. Возникает возможность управления процессом ввода количества пероксида в камеру сгорания в зависимости от условий эксплуатации за счет изменения объемов рециркуляционных газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Температурные характеристики дизельного топлива [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.ngpedia.ru/id101863p1.html.
2. Характеристика дизельного топлива [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.elf-d.ru/dt.
3. Свойства дизельного топлива [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.autodiesel.ru/.../svoystva_dizel_znogo_topliva.html.
4. Пероксид водорода [Электронный ресурс] // Википедия. – Режим доступа : ru.wikipedia.org/wiki/Пероксид_водорода.
5. Пероксид водорода [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.alhimik.ru/teleclass/konspekt/konsp4-12.shtml.

6. Пероксид водорода. Физические и химические свойства [Электронный ресурс] // Development Group. – Режим доступа : <http://www.develop-gr.ru/?p=123>.
7. Водорода пероксид [Электронный ресурс] // Энциклопедия Кругосвет. – Режим доступа : http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/VODORODA_PEROKSID.html?page=0,4.
8. Двигатель Вальтера [Электронный ресурс] // Википедия. – Режим доступа : ru.wikipedia.org/wiki/Двигатель_Вальтера.
9. Двигатель на перекиси водорода (Двигатель Вальтера [Электронный ресурс]. – Режим доступа : owalon.com/node/132.
10. История разработки ЖРД на перекиси водорода [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.lpre.de/resources/articles/Peroxide_LPRES.pdf.
11. Афанасьев И. «Чистая» перекись [Электронный ресурс] / И. Афанасьев // Новости космонавтики. – 2004. – № 12. – Режим доступа : <http://novosti-kosmonavtiki.ru/mag/2004/1073/25854/>.