

**Литература**

1. Крейн, Дж. Труды IV Международного нефтяного конгресса [Текст] / Дж. Крейн. — М.: Гостоптехиздат, 1961. — 34 с.
2. Smith, J. M. Chemical engineering kinetics [Text] / J. M. Smith. — McGraw-Hill, 1981. — 676 p.
3. Жоров, Ю. М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки [Текст] / Ю. М. Жоров. — М.: Химия, 1973. — 213 с.
4. Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа [Текст]: учебное пособие / С. А. Ахметов и др.; под ред. С. А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.
5. UOP Platforming Process. Operations Handbook [Text]. — Illinois, USA: UOP. Des Planies, 1997. — 390 p.
6. Gumen, M. I. Increasing of the Efficiency of the Reforming LG-35-11/300 [Text] / M. I. Gumen et al. // Petroleum Processing and Petrochemistry. — 2001. — № 11. — P. 54–57.
7. Кузьмина, Р. И. Каталитический риформинг углеводородов [Текст]: справочник / под ред. проф. Р. И. Кузьминой. — Саратов: СУИ МВД России, 2010. — 252 с.
8. Perdih, A. Chemical Interpretation of Octane Number [Text] / A. Perdih, F. Perdih // Acta Chim. Slov. — 2006. — № 53. — P. 306–315.
9. Левчук, И. Л. Разработка математической модели процесса каталитического риформинга в каскаде реакторов [Текст] / И. Л. Левчук // Збірник наукових праць НГУ. — 2012. — № 39. — С. 122–127.
10. Левчук, И. Л. Разработка и идентификация уточненной математической модели процесса каталитического риформинга [Текст] / И. Л. Левчук // Науковий вісник НГУ. — 2013. — № 2. — С. 79–85.

**УПРАВЛІННЯ ПРОЦЕСОМ КАТАЛІТИЧНОГО РИФОРМІНГУ ШЛЯХОМ ОПТИМАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ ТЕМПЕРАТУР НА ВХОДАХ РЕАКТОРНОГО БЛОКУ**

У роботі досліджено вплив температури реакційної суміші на входах реакторного блоку каталітичного риформінгу на прирощення ароматичних вуглеводнів в реакційній суміші. Запропоновано новий спосіб і алгоритм управління процесом каталітичного риформінгу, шляхом оптимального розподілу температур реакційної суміші на входах реакторного блоку в залежності від ароматизації сировини, чутливості процесу по каналу управління температурою і необхідної жорсткості ведення процесу.

**Ключові слова:** каталітичний риформінг, управління, оптимальний розподіл температур, жорсткість процесу.

*Левчук Ігорь Леонідович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра комп'ютерно-інтегрованих технологій і метрології, ГВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна, e-mail: lil@ukrpost.ua.*

*Левчук Ігор Леонідович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра комп'ютерно-інтегрованих технологій та метрології, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.*

*Levchuk Igor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: lil@ukrpost.ua*

УДК 62 – 843.6 + 62-144.3

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.40616

**Пилипенко О. М.,  
Рубан Д. П.,  
Вірьовка Д. І.,  
Голубов О. С.**

## ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОЗОНУВАННЯ НА ВМІСТ САЖІ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗАХ ДИЗЕЛЯ

В даній статті розглянуто вплив озонування палива на процес згоряння нафтового дизельного пального та дизельного пального біологічного походження. Проведено теоретичне дослідження озонування дизельного палива. Наведено методику та результати розрахунку температури, вмісту сажі та швидкості її утворення в камері згоряння та у відпрацьованих газах дизеля.

**Ключові слова:** дизельне пальне, біодизель, МЕРО, сажі, сажовиділення.

**1. Вступ**

Збільшення об'єму випуску автомобілів з дизелями пов'язане зі створенням енергоекономічних двигунів, які відповідають вимогам щодо токсичності відпрацьованих газів (ВГ) та рівня шумності. Порівняння різних двигунів внутрішнього згоряння підтверджує перевагу двигуна з самоzapалюванням від стиску як за економічністю, так і за порівняно малою чутливістю до фізико-хімічних змін застосовуваного пального. Порівняно з бензиновим дизель має більшу загальну ефективність, більшу надійність та більш високі екологічні показники (нижча емісія токсичних компонентів у відпрацьованих газах) [1].

Поліпшення експлуатаційних показників дизелів неможливе лише шляхом вдосконалення систем впорскування пального, очистки та нейтралізації відпрацьованих газів. Тому виникає необхідність у вдосконаленні процесів

сумішоутворення та горіння пальної суміші. Перспективним методом впливу на процес горіння пального є активація пальної суміші шляхом його попереднього озонування.

**2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Теоретичні та експериментальні дослідження впливу озону на вуглеводневе паливо, в тому числі дизельне були здійснювались як в Україні та країнах СНД [2, 3], так і в інших країнах [3, 4]. Дослідниками Ноженко Е. С. та Пілатовим А. Ю. здійснено ряд експериментальних досліджень, що мали на меті визначення фізико-кінетичних та експлуатаційних характеристик дизельного палива обробленого дозою озону.

Дослідження впливу озонування на показники димності відпрацьованих газів дизеля, що працює на пальному

біологічного походження раніше не проводились. Тому дане питання потребує детального дослідження.

Наявність часткових досліджень у сфері озонування автомобільних дизельних палив та відсутність теоретичного дослідження з даного питання вказує на актуальність даної роботи.

### 3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єктом дослідження даної роботи є вплив озонування на експлуатаційні властивості автотранспортних засобів із ДВЗ, що працюють на нафтових дизельних паливах та біодизельних сумішах.

Метою даної роботи є аналіз впливу озонування дизельного пального (ДП) та метилових ефірів ріпакової олії (МЕРО) на вміст твердих часток у ВГ дизеля та процес горіння пальної суміші.

Для досягнення поставленої мети в роботі виконано такі задачі:

1. Проаналізовано відомі механізми утворення твердих часток.
2. Визначено переважні механізми утворення твердих часток.
3. Здійснено уточнення механізму утворення та вигорання сажі з врахуванням наявності МЕРО в складі палива.
4. Розроблено математичну модель та здійснено розрахунки основних показників, які характеризують процес сажовиділення.

### 4. Результати дослідження впливу озонування дизельних палив

Дослідження впливу озонування дизельних палив на вміст твердих часток в ВГ дизеля здійснювалось за рахунок аналізу механізму утворення та вигорання сажі. Була розроблена схема хімізму утворення твердих часток в камері згорання дизеля. Розрахунковим способом знайдена залежність від температури газів в камері згорання, вмісту сажі у ВГ та швидкості утворення сажі.

При згоранні вуглеводневих палив двигунів внутрішнього згорання у ВГ може міститися твердий вуглецевий продукт в дисперсному стані — сажа. Частки сажі — це агломерат кристалітів, які, в свою чергу, складаються з набору окремих сіток графітових шестикутників.

Сажа є одним із найбільш шкідливих викидів дизеля. Із врахуванням відносної агресивності токсичних компонентів та масових викидів відпрацьованих газів дизелів на частку твердих часток припадає 44,9 % витрат на компенсацію сумарної шкоди навколишньому середовищу [4, 5].

Явище сажоутворення виявляється візуально: по кольору полум'я та димленню. Однак до теперішнього часу механізм сажоутворення при горінні в повній мірі не досліджений. Причиною цього є складність фізико-хімічного процесу сажоутворення, що протікає за час порядку  $10^{-3}$ ... $10^{-2}$  сек. [6, 7].

Утворення сажі є об'ємним процесом термічного розкладу вуглеводнів у газовій або паровій фазі в умовах сильного браку чи відсутності кисню, який може бути виражений рівнянням:



що, однак, не описує дійсного механізму утворення твердого вуглецю.

Переважним механізмом утворення сажі в камері згорання дизеля є низькотемпературний фенольний механізм [8]. Згідно цього механізму, всі ароматичні вуглеводні з двома ароматичними кільцями залежно від температури:

— конденсуються в високомолекулярні сполуки: утворення сажі реалізується в низькотемпературній області  $T < 1000$  К;

— відбувається розрив ароматичних кілець з утворенням ацетилену і радикалів  $C_2^*$ ,  $C_2H^*$ , утворення сажі реалізується в області середніх температур  $T = 1500$ ... $1600$  К.

Впродовж процесу горіння робочої суміші в камері згорання дизеля одночасно з процесом утворення сажі проходить процес її вигорання. Процес вигорання сажі описується наступними рівняннями:



В процесі горіння МЕРО та продуктів озонування пального утворюються радикали  $OH^*$ ,  $H^*$  та  $H_2$ , що призводить до «микрої газифікації» вуглецю в результаті чого проходить реакція:



з подальшим згоранням метану.

Також в процесі горіння відбувається реакція вуглецю з водяною парою. Однак, з огляду на невеликий вміст води в пальному та малу швидкість реакції, вона не здійснює великого впливу на процес вигорання часток сажі.

Згідно механізму утворення та вигорання сажі розроблено схему хімічних залежностей, що наведена на рис. 1, які описують процес утворення сажі в камері згорання дизеля. Схема розроблена з врахуванням вмісту в пальному МЕРО та оброки його озonom.

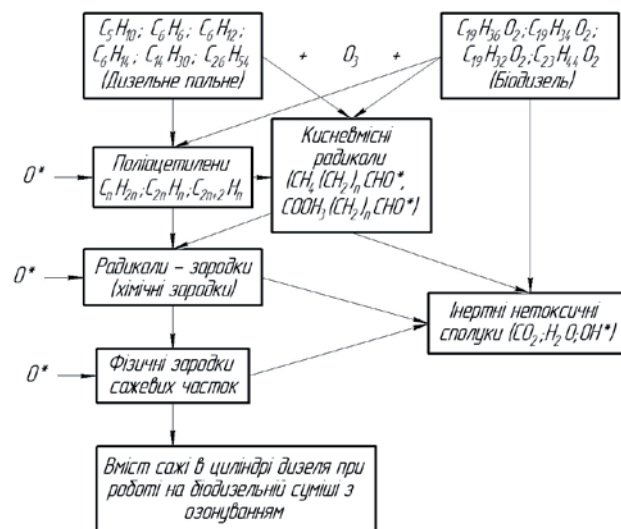


Рис. 1. Хімізм утворення твердих часток в камері згорання дизеля

При роботі на традиційному ДП емісія сажі порівняно висока через низький вміст кисню в осередках

горіння, що підтверджується існуючими дослідженнями біодизеля.

Дизельні двигуни, що працюють на МЕРО мають нижчі показники вмісту сажі у ВГ завдяки вищому відсотковому вмісту кисню в пальному. В такому випадку процес піролізу, який є причиною утворення сажі, супроводжується також і процесом часткового вигорання сажі. При цьому на різних етапах горіння превалюючим може бути процес утворення сажі, що в загальному вигляді описується рівнянням (1), або процес вигорання сажі, що описується рівняннями (2)–(4).

Для розрахунку вмісту сажі в камері згорання дизеля використовувалась математична модель [8], що описує процес утворення та вигорання сажі.

$$\left(\frac{dC}{d\tau}\right) = \left(\frac{dC}{d\tau}\right)_k + \left(\frac{dC}{d\tau}\right)_\Pi - \left(\frac{dC}{d\tau}\right)_B - \left(\frac{dC}{d\tau}\right)_v, \quad (5)$$

де  $\left(\frac{dC}{d\tau}\right)_k$  – складова, що враховує динаміку процесу утворення сажі в полум'ї;  $\left(\frac{dC}{d\tau}\right)_\Pi$  – складова, що враховує утворення сажі внаслідок полімеризації ядер крапель пального;  $\left(\frac{dC}{d\tau}\right)_B$  – складова, що враховує зменшення концентрації сажі через її вигорання;  $\left(\frac{dC}{d\tau}\right)_v$  – складова, що враховує зменшення концентрації сажі через зміну об'єму над поршневого простору.

Результати розрахунку за моделлю (5) наведені на рис. 2, де показано залежність температури газів в камері згорання  $T = f(\varphi)$ , вмісту сажі у ВГ  $C = f(\varphi)$  та швидкості утворення сажі.

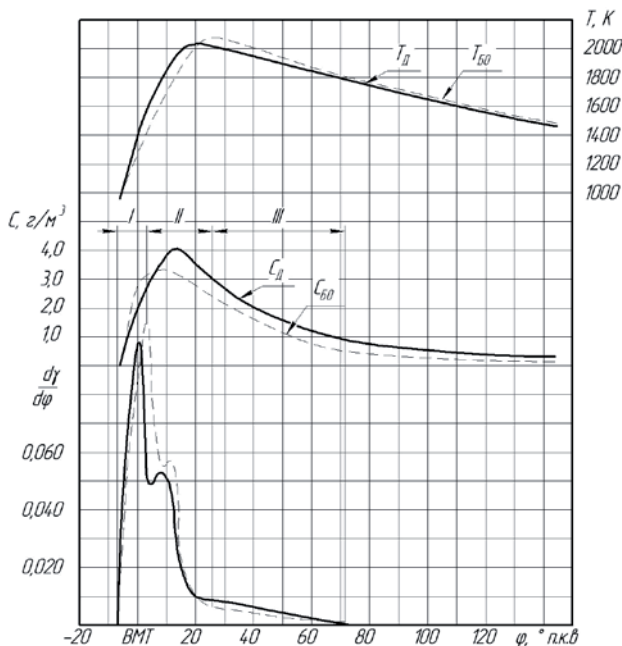


Рис. 2. Основні фази сажовиділення в дизелях з безпосереднім впорскуванням пального: дизельний процес; біодизель з озонуванням

## 5. Обговорення результатів дослідження озонування дизельних палив

В результаті аналізу графіків на рис. 2 робимо висновок, що процес сажовиділення умовно поділений на 3 ділянки.

I – ділянка переважного утворення сажі.

Від кута  $\varphi_{п.к.в.}$ , при якому спостерігається початок активного сажовиділення, до кута  $\varphi_{п.к.в.}$ , коли досягається максимальний тиск в циліндрі. В цей проміжок часу процес утворення сажі переважає над її вигоранням. Ця ділянка включає в себе період найбільшого активного тепловиділення, пов'язаний зі згоранням суміші, підготовленої за період затримки запалення.

II – ділянка одночасного утворення і вигорання сажі.

Від кута  $\varphi_{п.к.в.}$ , коли досягається максимальний тиск, до значення кута  $\varphi_{п.к.в.}$ , коли досягається максимальне значення температури  $T_{max}$ . В цей проміжок часу в циліндрі йде процес розвиненого дифузійного горіння основної частини палива. Дифузійним полум'ям охоплена більша частина об'єму, а температура газів досягає свого максимального значення. Процеси утворення і вигорання сажі йдуть із сумірними швидкостями, але кількість сажі незначно перевищує кількість вигоряючої сажі, що зумовлює зростання вмісту сажі до максимального значення.

III – ділянка переважного вигорання сажі.

Від кута  $\varphi_{п.к.в.}$ , коли досягається максимальне значення температури, до кута  $\varphi_{п.к.в.}$ , коли відкриваються випускні клапана. Утворення сажі практично завершилося і триває інтенсивне вигорання сажі. Активні радикали  $OH^*$ , що утворилися в процесі горіння, вступають у взаємодію з частинками сажі і збільшують товщину граничного шару. Тим самим, збільшуючи вклад в процес окислення частинок сажі. Чим довше триває цей інтервал часу, тим менше залишиться сажі до моменту відкриття випускних клапанів.

Отже, димність ВГ залежить від інтенсивності процесу вигорання маси сажі після досягнення максимального значення  $C_{max}$ . Вигорання сажі, в свою чергу, залежить від швидкості процесу окислення часток сажі від часу, що відведений на процес вигорання.

## 6. Висновки

Таким чином в результаті теоретичного дослідження впливу озонування дизельного пального встановлено, що:

- в результаті підвищення вмісту кисню в пальному підвищується максимальна температура циклу дизеля, що в свою чергу може призвести до підвищення вмісту оксидів азоту у ВГ;
- озонна активація призводить до підвищення періоду затримки займання пального, що дає додатковий час для сумішоутворення в камері згорання дизеля;
- додатковий кисень в складі пального активізує процес вигорання сажі на пізніх стадіях горіння робочої суміші, що призводить до зниження рівня твердих часток у ВГ дизеля.

## Література

1. Балюк, В. Ю. Классификация устройств для очищения выхлопных газов двигунів внутрішнього згорання від частинок сажі [Текст] / В. Ю. Балюк, А. В. Ільченко // Вісник ЖДТУ: Технічні науки. – Житомир, 2010. – С. 3–14.

- Пилатов, А. Ю. Теоретическое обоснование озонирования свежего заряда дизельного двигателя [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.04.02 / А. Ю. Пилатов. — Минск, 2011. — 22 с.
- Ноженко, Е. С. Определение допустимых границ озонирования дизельного топлива [Текст] / Е. С. Ноженко, В. И. Могилы, О. Л. Игнатъев, Е. Л. Барышева // СНУ ім. Даля. — Луганск, 2011. — № 4(158), Ч. 1. — С. 156–160.
- Rotzoll, G. Mass spectrometric investigation and computer modeling of the methane-oxygen-ozone reaction from 480 to 830 K [Text] / G. Rotzoll // The Journal of Physical Chemistry. — 1986. — Vol. 90, № 4. — P. 677–683. doi:10.1021/j100276a039
- Nasser, S. H. A Novel Fuel Efficient and Emission Abatement Technique for Internal Combustion engines [Text] / S. H. Nasser, S. Morris, S. James. — 1998. — SAE Paper 982561. — Available at: \www/URL: http://dx.doi.org/10.4271/982561
- Звонов, В. А. Экология: альтернативные топлива с учетом их полного жизненного цикла [Текст] / В. А. Звонов, А. В. Козлов, А. С. Теренченко // Автомобильная промышленность. — 2001. — № 4. — С. 10–12.
- Звонов, В. А. Оценка ущерба от вредных выбросов в атмосферу двигателями внутреннего сгорания [Текст] / В. А. Звонов, Л. С. Заиграев // Экологии и ресурсосбережение. — 1994. — № 2. — С. 9–18.
- Звонов, В. А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания [Текст] / В. А. Звонов. — 2-е изд., перераб. — М.: Машиностроение, 1981. — 160 с.
- Кокурин, А. Д. Химические процессы в углеводородных пламенах [Текст] / А. Д. Кокурин // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 217–226.
- Кущевалов, В. А. Упрощенная математическая модель выгорания топлива в цилиндре дизеля [Текст] / В. А. Кущевалов и др. // Двигателестроение. — 1988. — № 8. — С. 6–8.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ САЖИ В ОТРАБОТАННЫХ ГАЗАХ ДИЗЕЛЯ

В данной статье рассмотрено влияние озонирования топлива на процесс сгорания нефтяного дизельного топлива и дизельного топлива биологического происхождения. Проведено теоретическое исследование озонирования дизельного топлива. Приведена методика и результаты расчета температуры, содержания сажи и скорости ее образования в камере сгорания и в отработанных газах дизеля.

**Ключевые слова:** дизельное топливо, биодизель, МЭРО, сажа, сажевыделение.

**Пилипенко Олександр Михайлович**, доктор технічних наук, професор, кафедра автомобілів та технологій їх експлуатації, Черкаський державний технологічний університет, Україна, e-mail: [aleksandrpylypenko@ukr.net](mailto:aleksandrpylypenko@ukr.net).

**Рубан Дмитро Петрович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра автомобілів та технологій їх експлуатації, Черкаський державний технологічний університет, Україна, e-mail: [ruban\\_dimon@mail.ru](mailto:ruban_dimon@mail.ru).

**Вір'ювка Дмитро Іванович**, аспірант, кафедра автомобілів та технологій їх експлуатації, Черкаський державний технологічний університет, Україна, e-mail: [dmitriy\\_1989@ukr.net](mailto:dmitriy_1989@ukr.net).

**Голубов Олександр Сергійович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра біохімії та екологічного контролю, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, e-mail: [golas\\_as@ukr.net](mailto:golas_as@ukr.net).

**Пилипенко Олександр Михайлович**, доктор технічних наук, професор, кафедра автомобілів та технологій їх експлуатації, Черкаський державний технологічний університет, Україна.

**Рубан Дмитро Петрович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра автомобілів та технологій їх експлуатації, Черкаський державний технологічний університет, Україна.

**Вір'ювка Дмитро Іванович**, аспірант, кафедра автомобілів та технологій їх експлуатації, Черкаський державний технологічний університет, Україна.

**Голубов Олександр Сергійович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра біохімії та екологічного контролю, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна.

**Pylypenko Alexander**, Cherkaskyy State Technological University, Ukraine, e-mail: [aleksandrpylypenko@ukr.net](mailto:aleksandrpylypenko@ukr.net).

**Ruban Dmitriy**, Cherkaskyy State Technological University, Ukraine, e-mail: [ruban\\_dimon@mail.ru](mailto:ruban_dimon@mail.ru).

**Vir'ovka Dmitriy**, Cherkaskyy State Technological University, Ukraine, e-mail: [dmitriy\\_1989@ukr.net](mailto:dmitriy_1989@ukr.net).

**Golubov Alexander**, National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine, e-mail: [golas\\_as@ukr.net](mailto:golas_as@ukr.net).

УДК 544.726

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.40640

**Афонин Г. Г.,  
Безносик Ю. А.,  
Дзязько Ю. С.,  
Пономарева Л. Н.**

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБМЕНА $Ni^{2+}$ НА СИЛЬНОКИСЛОТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ

В динамических условиях исследовано извлечение ионов  $Ni^{2+}$  из комбинированного раствора с использованием сильнокислотной гелевой катионообменной смолы и композиционного ионита на ее основе, содержащего агрегаты наночастиц гидрофосфата циркония. Предложена модель, позволяющая определить время, за которое достигается емкость до проскока по ионам  $Ni^{2+}$ . Модель предполагает использование только эмпирических параметров, отражающих концентрирование ионов в твердой фазе.

**Ключевые слова:** ионообмен, очистка воды, ионы никеля, кальция, магния, модель динамическая.

### 1. Введение

Наряду с обратным осмосом, ионный обмен традиционно используется при решении широкого спектра

практических задач, таких, например, как обессоливание воды [1], в частности, морской [1, 2], извлечение из сточных вод ценных и токсичных ионных компонентов [3, 4], очистка жидких пищевых продуктов [5],