

# ХІМІЧНІ НАУКИ

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2020-2-78-48>

УДК 621.43.057

Лейбович Л.І., Євстигнєєв Ю.В.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

## ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИФУЗІЇ ВОДНЮ З ПАЛИВО-ВОДНЕВОЇ СУМІШІ

**Анотація.** Використання паливо-водневих сумішей істотно знижує кількість шкідливих викидів в відхідних газах ДВЗ. В роботі розглядаються особливості використання гомогенних паливо-водневих сумішей у двигунах внутрішнього згорання. Особливістю таких сумішей є рівномірне насичення воднем товщі рідкого палива за рахунок попереднього розчинення водню у паливі. Після подачі палива, насиченого воднем, у циліндр ДВЗ починається процес десорбції водню з краплі палива. На поверхні краплі палива виникає шар повітря з підвищеною концентрацією водню. Розроблена математична модель процесу десорбції водню з краплі паливо-водневої суміші. Біля краплі палива у пограничному шарі повітря виникає концентрація водню, яка перевищує нижню межу концентрації самозаймання  $H_2$ . Це створює умови проходження процесу горіння водню до початку займання палива, що інтенсифікує процес нагріву краплі палива. Отримана регресійна залежність нагріву прикордонного шару повітря на поверхні краплі палива, в залежності від концентрації водню в паливі. При концентрації водню в паливі  $1 \text{ м}^3/\text{м}^3$  перегрів прикордонного шару повітря біля краплі палива може досягати  $150^\circ\text{C}$ , відносно середньої температури повітря у циліндрі ДВЗ за рахунок самозаймання водню. Оскільки основна маса водню залишається у паливі, то таку паливо-водневу суміш можна розглядати як більш легке паливо, ніж вихідне паливо.

**Ключові слова:** паливо, водень, гомогенна суміш, десорбція водню, дифузія водню.

Leybovych Lev, Yevstigneyev Yurii

Admiral Makarov National University of Shipbuilding

## THEORETICAL STUDIES DESORPTION OF HYDROGEN FROM THE FUEL-HYDROGEN MIXTURE

**Summary.** The use of fuel-hydrogen mixtures significantly reduces the amount of harmful emissions in the exhaust gases of the internal combustion engine. Namely, the content of soot by an average of 35%, nitrogen oxides by 30...40%, carbon monoxide by 5%, and diminished by 30%. This indicates that the processes of combustion of diesel fuels are improved when hydrogen is added to them. Consider the use of homogeneous fuels-hydrogen mixtures in internal combustion engines. The peculiarity of homogeneous fuels-hydrogen mixtures is the uniform saturation of hydrogen with the thickness of liquid fuel due to the preliminary dissolution of hydrogen in the fuel. After the hydrogen saturated fuel is fed, the process of desorption of hydrogen from the fuel droplet begins in the ICE cylinder. A layer of air with high hydrogen concentration is created on the surface of the droplet of fuel. A mathematical model of the process of hydrogen desorption from a drop of fuel-hydrogen mixture is developed. The numerical solution of the differential equations of hydrogen diffusion for diesel fuel (hydrogen concentration in the pile of  $0,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ) and the average diameter of a droplet of  $25 \text{ }\mu\text{m}$  gives a hydrogen diffusion zone at the fuel surface of about  $1 \text{ }\mu\text{m}$  during the time from the moment of supply until the ignition of the fuel. The regression dependence of the depth of the hydrogen diffusion zone on the fuel droplet in the range of change of the diffusion coefficient value from  $1 \cdot 10^{-9} \dots 10 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{s}$  was obtained. Due to the process of desorption of hydrogen from the fuel in the boundary layer of air near the drop of fuel, a hydrogen concentration is created, which exceeds the lower limit of the concentration of self-ignition  $H_2$ . And this creates the conditions for the process of combustion of hydrogen before the ignition of the fuel, which intensifies the process of heating the droplet. The regression dependence of the heating of the boundary layer of air at the surface of the droplet of fuel is obtained, depending on the concentration of hydrogen in the pile. For the concentration of hydrogen in a pile of  $1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , overheating of the boundary layer of air near a drop of fuel can reach  $150^\circ\text{C}$  relative to the average air temperature in the engine of the engine due to the spontaneous combustion of hydrogen. Since the bulk of hydrogen remains in the fuel, such a fuel – the hydrogen mixture can be considered as a lighter fuel than the original fuel.

**Keywords:** fuel, hydrogen, homogeneous mixture, hydrogen desorption, hydrogen diffusion.

**Постановка проблеми.** За типом паливо-водневі суміші можуть бути гетерогенні та гомогенні. Найбільша кількість досліджень виконана по утворенню гетерогенних сумішей [7; 8; 9; 13], автори яких додають водень безпосередньо в циліндр двигуна або в паливну систему високого тиску.

Недоліки застосування гетерогенних сумішей є, ускладнення конструкції двигуна та організації робочого процесу. При такому сумішоутворенні можлива нестабільна робота ДВЗ, а саме: детонаційне займання, поверхневе запалювання, зворотні спалахи [10; 13].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

На підставі результатів експериментальних досліджень виявлено, що при використанні водню товщина пристінного шару, в якому не відбуваються окислювальні процеси, зменшується приблизно в 5 разів. Внаслідок чого зростає повнота згорання палива, і знижується емісія токсичних речовин [9; 13].

Дані наведені в [2; 6], показують, що при використанні паливо-водневих сумішей істотно знижується кількість шкідливих викидів в відхідних газах ДВЗ. А саме, зміст сажі в середньому на 35%, оксидів азоту на 30...40%, окису вуглецю на 5%. Це

свідчить про поліпшення процесів горіння дизельних палив при додаванні в процес горіння водню.

Максимальна нормальна швидкість поширення полум'я повітряно-водневої суміші, при рівних умовах в 6,75 рази більше, ніж нормальна швидкість у сумішій дизельного палива чи бензину з повітрям, і складає 0,24...2,70 м/с [8].

**Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми.** Процес інтенсивності утворення шару водню в повітрі біля поверхні краплі палива, залежить від умов десорбції  $H_2$  з товщі краплі палива. Цей мало вивчений [3].

В роботі [3] зазначалося, що на поверхні краплі дизельного палива, насиченого воднем, виникають локальні осередки займання водню при температурі менше на 10...12°C температури спалаху дизельного палива.

Можна припустити, що гомогенні суміші, які утворюються на етапі паливопідготовки зможуть усунути вище зазначені проблеми гетерогенних паливо-водневих сумішей. В гомогенних сумішах, десорбція водню з товщі палива відбувається безпосередньо в циліндрі двигуна. Це забезпечує максимальну концентрацію водню біля поверхні краплі палива і виключає критичні центри займання.

Прогнозування процесів самозаймання водню на поверхні краплі палива ґрунтується на вивченні процесів дифузії  $H_2$  в поверхневому шарі палива на кордоні контакту його з повітрям.

**Формулювання цілей статті.** Аналіз процесу десорбції водню з товщі краплі гомогенної паливо-водневої суміші в залежності від сорту палива та температури краплі.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Можливість прогнозувати процес дифузії при термічних і хімічних впливах, закладено в рішенні основного рівняння феноменологічної теорії дифузії – другому законі Фіка [5]. Було встановлено [4], що зона дифузії сірководню в краплині води при часі її існування до 10 мс не перевищує 2 мкм. Це дозволяє розглядати глибину зони дифузії водню в паливо не більше 2 мкм при порівнянних значеннях коефіцієнтів дифузії водню в воді.

Якщо розглядати процес дифузії водню в елементарному об'ємі краплі палива (рис. 1 а), то в першому наближенні рівняння другого закону Фіка для одновимірного випадку можна записати у вигляді:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (1)$$

де  $C$  – концентрація речовини [ $1/m^3$ ];  $D$  – коефіцієнт дифузії [ $m^2/c$ ];  $\tau$  – час [с];  $x$  – просторова координата [мкм].

Рівняння (1) є диференціальним рівнянням дифузії (параболічного типу) в частинних похідних. Одним з найбільш універсальних для рішення таких диференціальних рівнянь у частинних похідних є метод кінцевих різниць.

Для рішення рівняння (1) методом кінцевих різниць визначимось з початковими та гранични-

ми умовами. Для високої якості внутрішнього сумішоутворення, і рівномірного розподілу палива по всьому об'єму камери згорання, середній діаметр крапель палива складає  $d = 20...25$  мкм [7–9]. Час існування краплі до моменту займання в малооберткових ДВС становить 0,05...0,1 с, а високооберткових ДВС 0,001...0,01 с [7]. Коефіцієнт дифузії для водню можна прийняти  $D = 1 \cdot 10^{-9}...10 \cdot 10^{-9} m^2/c$  [1].

Регресійну залежність коефіцієнта дифузії для водню від температури, можна отримати на підставі даних [10]. Ця регресійна залежність в діапазоні температур  $T = 273...403$  К має вигляд:

$$D(T) = -4,12 + 0,025T - 2,574 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (2)$$

де:  $D(T) = D / D_{298}$ ;  $D$  – значення коефіцієнта дифузії при температурі, відмінній від 298 К;  $D_{298}$  – коефіцієнт дифузії при температурі 298 К.

Концентрацію насичення палива воднем при тиску 0,1 МПа визначимо на підставі регресійних залежностей, наведених у роботі [3]. Дані по насиченню різних палив воднем при тиску 0,1 МПа та температурі  $T = 298$  К наведено у табл. 1.

Чисельне рішення рівняння (1) на прикладі дизельного палива, при середній температурі краплі палива виконувались у два етапи: на першому етапі визначався загальний характер розподілу концентрації водню в середньому перетині краплі і в шарі повітря біля краплі; на другому етапі визначалась зона зміни концентрації водню в шарі палива біля поверхні контакту фаз

На рис. 1 наведено загальний характер розподілу концентрації водню в середньому перетині краплі і в шарі повітря біля краплі.

Дані наведені на рис. 1, отримані для краплі паливо-водневої суміші з діаметром 25 мкм. Концентрації водню в повітрі визначалась в зоні – 50 мкм від поверхні краплі палива. Тип палива – дизельне. Початкова температура – 323 К. Час існування краплі з моменту вприскування в циліндр ДВЗ до моменту займання – 0,1 с. Площі, пофарбовані синім кольором відображають характер зміни концентрації водню в повітрі, біля поверхні краплі. Площа пофарбована червоним кольором, відображає характер зміни концентрації водню в середньому перетині краплі. Чисельне рішення рівняння (1) для зазначених умов (рис. 1 б) показує, що за час  $\tau = 0,1$  с відбуваються незначні зміни концентрації водню в прикордонних шарах рідини і повітрі біля поверхні контакту фаз. На рис. 2 наведено загальний характер розподілу концентрації водню в шарі палива, біля поверхні контакту фаз. Початкові і граничні умови вирішення відповідають початковим і граничним умовам попереднього рішення диференціального рівняння (1).

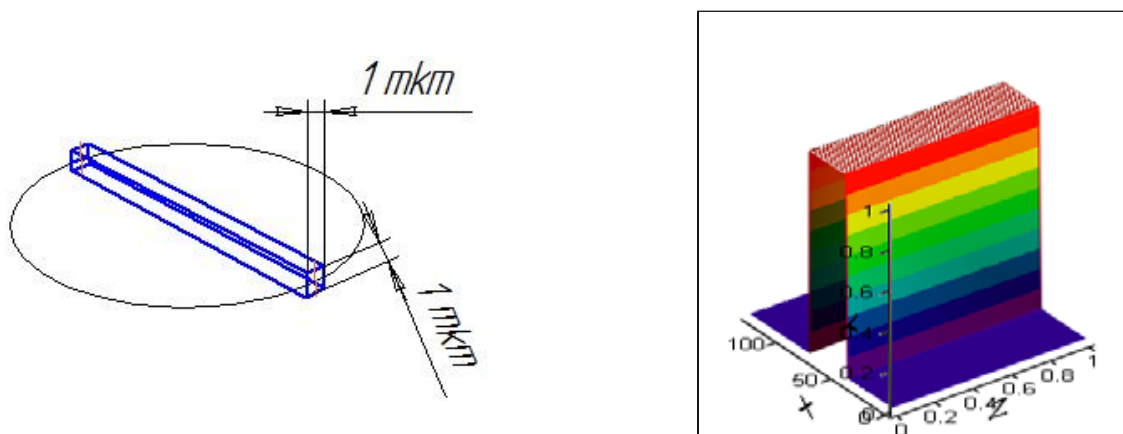
Дані рис. 2 показують, що при прийнятих початкових і граничних умовах рішення рівняння (1) зона дифузії водню у краплі не перевищує 1 мкм. Зона зміни концентрації водню у прикордонному шарі повітря біля поверхні розподілу фаз, не перевищує 3...4 мкм.

Таблиця 1

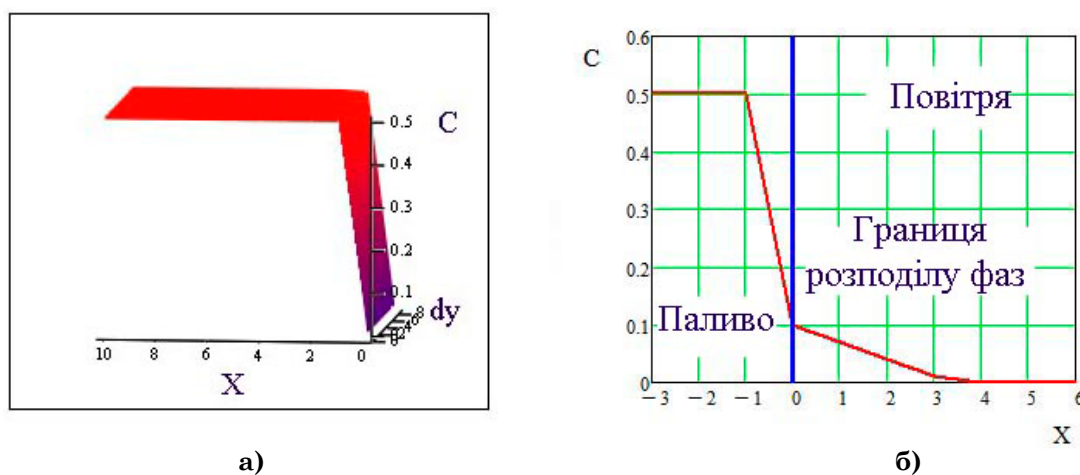
## Розчинність водню в паливі

Тип палива	K	DF	FO	LVGO	HVGO	GDAR	ABVB
Розчинність, $m^3/m^3$	0,363	0,405	0,309	0,359	0,198	0,097	0,099

де:  $K$  – керосин;  $DF$  – дизельне паливо;  $FO$  – мазут;  $LVGO$  – легкий газойль;  $HVGO$  – важкий газовий мазут;  $GDAR$  – атмосферний залишок *GuDao*;  $ABVB$  – вакуумний залишок.



**Рис. 1.** Середній перетин краплі з елементарним об'ємом (а) та розподіл концентрації водню в краплі і навколишньому повітрі (б)  
X, Y, Z – довжина, висота і ширина елементарного об'єму краплі палива



**Рис. 2.** Розподіл концентрації водню в краплині палива біля поверхні контакту фаз (x-координата по діаметру краплі, мкм; C–концентрація водню в краплі та у повітрі, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; вісь dy–розмір поперечного перерізу об'єму краплі палива, мкм)

Стає доцільним визначити залежність зони зміни концентрації водню біля межі фаз з боку палива в залежності від значення коефіцієнту дифузії водню в паливі. Данні розрахунків показали, що для значення коефіцієнту дифузії водню  $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  глибина слою дифузії становить  $ld = 0,83 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ , а для  $D = 10 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  –  $ld = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ .

Узагальнення численних рішень рівняння (1) для діапазону коефіцієнтів дифузії водню у паливі  $D = 1 \cdot 10^{-9} \dots 10 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  дає наступне регресійне рівняння зміни дифузійної зони в краплі:

$$ld = 8,139 \cdot 10^{-7} + 15,833 \cdot D + 2,778 \cdot 10^{-8} \cdot D^2, \text{ м} \quad (3)$$

У процесі десорбції водню з палива в прикордонному шарі повітря, що оточує краплину палива, зростає концентрація  $\text{H}_2$ , виникає необхідність оцінки концентраційного рівня водню в граничному шарі повітря, біля краплі палива, і зміни температури повітря в цьому шарі в разі самозаймання водню.

Візьмемо товщину шару дифузії водню в краплині палива рівною 1 мкм, і товщину прикордонного шару повітря біля краплі палива 3 мкм, для початкової концентрації  $\text{H}_2$  в паливі  $Ct = 0,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$  (дизельне паливо) отримаємо значення концентрації  $\text{H}_2$  в цьому шарі повітря  $C = 5,1\%$ . Тобто в прикордонному шарі повітря у краплі паливно-

водневої суміші утворюється нижня межа концентрації, при якій виникає самозаймання  $\text{H}_2$  [12].

Оцінка зміни температури повітря в цьому прикордонному шарі при вище прийнятій початковій концентрації водню в паливі дає  $\Delta T = 60 \dots 63^\circ\text{C}$  в порівнянні з температурою повітря далеко від краплі палива. Таким чином інтенсифікується процес нагріву палива, що покращує процес його згоряння.

Данні розрахунків наведено на рис.3.

Для діапазону зміни концентрації водню у паливі  $Ct = 0,1 \dots 1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$  дані рис. 3 апроксимуються наступними регресійними залежностями

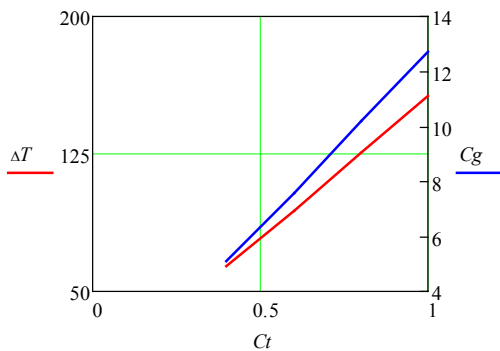
$$\Delta T (Ct) = 1,06 + 155,55 \cdot Ct, \text{ }^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$Cg (Ct) = 10 \cdot 10^{-3} + 12,7 \cdot Ct, \% \quad (5)$$

**Висновки з даного дослідження і перспективи.** Теоретичний аналіз десорбції водню з насиченого ним палива показує:

– в період часу з моменту подачі гомогенної паливо-водневої суміші у циліндр ДВЗ, до моменту початку займання палива, з нього десорбується незначна частина водню, яким воно було попередньо насичено.

– глибина зони дифузії у краплині палива за зазначений вище час не перевищує 1 мкм від поверхні контакту фаз;



**Рис. 3. Зміна температури  $\Delta T$  та концентрація водню  $C_g$  в прикордонному шарі повітря, для краплі палива в залежності від насичення палива воднем  $C_t$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ )**

– кількість десорбованого водню з краплі палива достатня для виникнення процесу самозаймання водню в прикордонному шарі повітря у поверхні контакту фаз;

– кількість десорбованого водню з краплі палива достатня для підвищення температури в прикордонному шарі повітря у поверхні контакту фаз мінімум на  $60^\circ\text{C}$ .

Це дає можливість зробити висновок, що десорбція невеликої кількості водню з краплі паливо-водневої суміші дозволяє інтенсифікувати процес горіння палива за рахунок інтенсифікації розігріву краплі при samozайманні водню у прикордонному шарі повітря. Що повинно призвести до підвищення ефективності теплової машини при використанні паливо-водневої суміші. Данні теоретичного аналізу необхідно перевірити на діючих двигунах внутрішнього згорання.

### Список літератури:

1. Коробейников С.М., Соловейчик Ю.Г., Бычков А.Л. Растворение пузырьков диагностических газов в трансформаторном масле. *Теплофизика высоких температур*. 2011. Т. 49. Вып. 5. С. 771–77.
2. Лейбович Л.И., Евстигнеев Ю.В. Використання паливо-водневих сумішей у теплових двигунах. *Суднова енергетика: стан та проблеми*: матеріали VIII Міжнародної наук.-техн. конф. (Миколаїв, 8-10 листопада 2017 р.). Миколаїв: НУК ім. адмірала Макарова, 2017. С. 324–327.
3. Лейбович Л.И., Евстигнеев Ю.В. Растворимость водорода в жидких топливах при атмосферном давлении. *Modernen gineering andinnovative technologies*. October 2018. Issue № 5, vol. 3, pp. 46–50.
4. Лейбович Л.И., Пацурковский П.А. Окисление сероводорода во влажном воздухе. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. 2015. Вып. 71. С. 85–90.
5. Лобанов М.Л., Зорина М.А. Методы определения коэффициентов диффузии: учеб. пособие. Екатеринбург, 2017. 100 с.
6. Магульский Р.Ф. Дисперсность и структура дизельной сажи. *Токсичность двигателей внутреннего сгорания и некоторые пути их уменьшения*. Москва: ЦНИТА, 1966. С. 206–219.
7. Миклос А.Г., Чернявская Н.Г., Червяков С.П. Судовые двигатели внутреннего сгорания. Ленинград, 1986. 360 с.
8. Новосёлов С.В. Использование водорода в качестве моторного топлива. *Теплоэнергетика*. 1996. № 2. С. 27–28.
9. Певнев Н.Г., Пономарчук В.В. Перспективы комбинирования моторного топлива путем применения водородосодержащей добавки. *Вестник СибАДИ*. 2016. Вып. 2(48). С. 75–80.
10. Смыгалина А.Е. Горение смесей на основе водорода в газопоршневом двигателе. *Известия академии наук энергетика*. 2015. № 2. С. 120–130.
11. Хоблер Т. Массопередача и абсорбция. Ленинград, 1964. 479 с.
12. Хомяков В.Г., Машовец В.П., Кузьмин Л.Л. Технология электрохимических производств. Москва, 1949. 674 с.
13. Хрипач Н.А. Разработка водородной энергоустановки новой генерации. *Известия МГТУ «МАМИ»*, № 1(13). 2012. С. 96–101.

### References:

1. Korobeinykov, S.M., Soloveichyk, Yu.H., & Buchkov, A.L. (2011). Rastvorenyye puzыrkov dyagnostycheskykh hazov v transformatornom masle [Dissolution of bubbles of diagnostic gases in transformer oil]. *Teplofyzika vysokykh temperatur*. T. 49, vol. 5, pp. 771–77.
2. Leibovych, L.I., & Yevstyhnieiev, Yu.V. (2017). Vykorystannia palyvo-vodnevykh sumishei u teplovykh dvyhunakh [The use of fuel-hydrogen mixtures in heat engines]. Proceedings of the *Sudnova enerhetyka: stan ta problemy* (Ukrainian, Mykolayiv, 8-10 lystopada 2017 r.). Mykolayiv: NUK im. admiralа Makarova, pp. 324–327.
3. Leibovych, L.I., & Yevstyhnieiev, Yu.V. (2018). Rastvorymost vodoroda v zhydkykh toplyvakh pry atmosfernom davleny [Hydrogen solubility in liquid fuels at atmospheric pressure]. *Modernen gineering andinnovative technologies*. Vol. 3, pp. 46–50.
4. Leibovych, L.Y., & Patsurkovskiy, P.A. (2015). Okyslenye serovodoroda vo vlazhnom vozdukhe [Oxidation of hydrogen sulfide in moist air]. *Vestnyk Kharkovskoho natsyonalnoho avtomobylno-dorozhnoho unyversyteta*, vol. 71, pp. 85–90.
5. Lobanov, M.L., & Zoryna, M.A. (2017). Metody opredelenyya koefytsyentov dyffuzy [Methods for determining diffusion coefficients]. Ekaterynburh. (in Russian)
6. Mahulskiy, R.F. (1966). Dyspersnost y struktura dyzelnoi sazhy [Dispersion and structure of diesel soot]. *Toksychnost dvyhatelei vnutrenneho shoranyia y nekotorye puty ykh umenshenyia*. Moskva: TsNYTA, pp. 206–219.
7. Myklos, A.H., Cherniavskaya, N.H., & Cherviakov, S.P. (1986). Sudovue dvyhately vnutrenneho shoranyia [Marine internal combustion engines]. Lenynhrad. (in Russian)
8. Novoselov, S.V. (1996). Yspolzovanye vodoroda v kachestve motornogo toplyva [Use of hydrogen as a motor fuel]. *Teploenerhetyka*, no. 2, pp. 27–28.
9. Pevnev, N.H., & Ponomarchuk, V.V. (2016). Perspektivy kombynyrovanyia motornogo toplyva putem pryomenenyya vodorodosoderzhashchei dobavky [Prospects for combining motor fuel through the use of hydrogen-containing additives]. *Vestnyk SybADY*, vol. 2(48), pp. 75–80.
10. Smuhalyna, A.E. (2015). Horenye smesei na osnove vodoroda v hazoporshnevom dvyhatele [Combustion of hydrogen-based mixtures in a gas engine]. *Yzvestyia akademyy nauk enerhetyka*, no. 2, pp. 120–130.
11. Khobler, T. (1964). Massopereдача y absorbtсыia [Mass transfer and absorption]. Lenynhrad. (in Russian)
12. Khomiakov, V.H., Mashovets, V.P., & Kuzmyn, L.L. (1949). Tekhnolohyia elektrokhymycheskykh proyzvodstv [Technology of electrochemical production]. Moskva. (in Russian)
13. Khrypach, N.A. (2012). Razrabotka vodorodnoi enerhoustanyovky novoi heneratsyy [Development of a new generation hydrogen power plant]. *Yzvestyia MHTU «MAMY»*, vol. 1(13), pp. 96–101.