

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ АНТИДЫМНЫХ ПРИСАДОК В ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО

А.А. Мельберт, А.А. Новоселов, К.С. Боков

Описаны характеристики барийсодержащих антидымных присадок ЭФАП-Б, Ангарад-2401, Lubrizol-8288 для двигателей внутреннего сгорания работающих на дизельном топливе.

Ключевые слова: антидымные присадки, барий, дизельное топливо, отработавшие газы, сажеобразование.

Сгорание в дизельных двигателях стандартных топлив сопровождается выбросом в атмосферу до 16 кг/т сажи и до 6 кг/т топлива оксидов серы, т. е. в сумме - до (CO₂, H₂O, SO₂) и токсичные продукты неполного сгорания топлива (CO, SO₂, NO_x, углеводороды, сажу и др.), которые вызывают дымление, саже-, нагаро- и коксообразование на горячих поверхностях двигателя

Причина возникновения этих явлений - образование твердых частиц в зоне горения из-за неполного окисления в камере сгорания компонентов топлива и смазочного масла [1, 2].

В состав твердых частиц отработавших газов входят неокисленные элементы из топлив и масел [% (мас.)]: С - 74, Н - 1,5, S - 3, N <1-20. Средний размер твердых частиц составляет 0,2-0,6 мкм. На поверхности частиц сажи адсорбируются канцерогенные продукты (бенз(а)пирен и др.).

Твердые частицы образуются в процессе сгорания топлива и масла по реакции:

$$C_xH_y + nO_2 \rightarrow 2nCO_2 + 0,5yH_2 + (x-2n) C$$

(недостаток воздуха или избыток углеводородов, т.е. $x > 2n$).

Механизм образования сажи, кокса при горении дизельных топлив до конца не изучен.

Химический состав топлива оказывает сильное влияние на выделение сажи и образование кокса. Примеси серо-, кислородсодержащих соединений увеличивают, а азотсодержащих - снижают интенсивность дымо-, саже- и коксообразования.

Сильное влияние на сажеобразование оказывают металлсодержащие соединения (присадки). Mn, Ba, щелочные и щелочноземельные металлы катализируют процессы окисления, уменьшают коагуляцию

22 тыс. т токсичных продуктов на каждый 1 млн. т использованного топлива.

Отработавшие газы дизелей содержат продукты полного твердых частиц, благодаря чему снижается скорость образования сажи и кокса при горении дизельных топлив. Предполагают, что щелочноземельные металлы диспергируют частицы сажи, а соединения переходных металлов, окисляясь и раскисляясь, переносят кислород с первых стадий горения (с избытком кислорода) на последующие стадии (с недостатком кислорода) [5].

В России были допущены к применению в дизельных топливах антидымные барийсодержащие присадки: ЭФАП-Б, Ангарад-2401, Lubrizol-8288и некоторые другие.

В настоящее время эти присадки практически не вырабатываются, хотя производство ЭФАП-Б освоено в ООО "ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка".

ЭФАП-Б (ТУ 0257-002-40439881-97) - композиция алкилфенолята бария (65%), диспергирующего компонента (5%) и растворителя (30%), подобранного таким образом, чтобы обеспечить низкую температуру застывания присадки и невысокую вязкость. При производстве присадки стадия карбонатации не предусмотрена.

Снижение дымности ОГ двигателя КАМАЗ-740 при стендовых испытаниях (НАМИ-ХИМ) при введении в топливо Л 0,1% присадки составляло 17-33% (отн.). Результаты, получаемые в условиях эксплуатации, от этих показателей могут сильно отличаться, поскольку они находятся в большой зависимости от состояния автомобиля, типа двигателя, условий его работы.

Присадка ЭФАП-Б, а также ее аналоги, содержащие в своем составе диспергирующие компоненты, проявляют небольшое моющее действие на форсунках. Образование «бороды» сульфата бария на распылителе форсунки при этом не отмечено.

Анализ ОГ двигателя, работавшего на топливе с присадкой, проведен Институтом медицины труда при стендовых испытаниях двигателя КАМАЗ-740 в ЗАО "НАМИ-ХИМ". Отмечено, что присадка практически не влияет на эмиссию оксидов азота, примерно в два раза уменьшает концентрацию углеводородов в отработавших газах и в 1,5-2,5 раза - бенз(α)пирена. Выбросы альдегидов зависели от режима работы двигателя и при работе на холостом ходу и полной нагрузке были выше, чем при работе без присадки. Что касается оксидов серы, то при работе на топливе с присадкой их количество уменьшалось. Механизм этого явления не совсем ясен, так как стехиометрические расчеты показывают, что вводимого количества бария для связывания серы в сульфат недостаточно.

Исследована совместимость присадки ЭФАП-Б с депрессорами. Установлено, что в смеси эффективность присадок и того, и другого типа не снижается. Зато их влияние на физико-химические характеристики топлива неоднозначно. Подобные эффекты и в России, и за рубежом исследованы недостаточно.

АНГАРАД-2401 (ТУ 38.401-58-158-96) - смесь ЭКО-1 и ФК-4. Учитывая, что ЭКО-1 - это композиция алкилфенолята бария и основания Манниха, состав присадки АНГАРАД-2401 может быть представлен следующим образом: алкилфеноляты бария - 50-90%, основание Манниха - 10-50%, ФК-4 - 0,1-5,0%.

Присадка Ангарад-2401 допущена к применению в концентрации до 0,3% в топливах, вырабатываемых НПЗ в Ачинске и Ангарске. По данным стендовых испытаний, введение 0,3% присадки в дизельное топливо снижает дымность ОГ примерно вдвое.

Lubrizol-8288-композиция алкилфенолята бария с азотсодержащей диспергирующей добавкой (смесь Lubrizol-565 и Lubrizol-8080 в соотношении 10:4). При испытаниях дизельного топлива с 0,1 % присадки Lubrizol-8288 на одноцилиндровой установке КамАЗ-740 дымность ОГ снижалась в среднем на 23 %, а максимально на 30 %.

Эффективность антидымных присадок зависит от типа двигателя и режима его работы. При стендовых испытаниях она составляет 30-70% (отн.), а в условиях эксплуатации может быть гораздо выше. При испытаниях присадок, содержащих барий, на двигателях с предварительным смесеобразованием был получен больший эффект, чем на двигателях с прямым впрыском [3, 4].

Влияние режима работы двигателя на эффективность присадки отмечено многими исследователями. Общепринятым является мнение о том, что антидымные присадки малоэффективны при слишком низких и при высоких нагрузках. Однако это справедливо только для двигателей с непосредственным впрыском, а на двигателях с предварительной подготовкой рабочей смеси эффективность присадок может быть одинаковой на всех режимах.

При этом, если рассматривать влияние присадок на уменьшение сажеобразования в абсолютных единицах, можно констатировать, что в действительности эффективность присадок не снижается - просто их действие не поспевает за ростом сажеобразования. В связи с тем, что действие антидымных присадок на двигателях с предварительным смесеобразованием исследовано очень мало, требуются дополнительные испытания [2, 5].

Соединения бария, растворимые в воде, ядовиты, поэтому токсикология барийсодержащих антидымных присадок является предметом пристального внимания. Согласно токсикологическим исследованиям, все присадки отечественного ассортимента относятся к умеренно токсичным веществам III класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Определенную опасность представляют продукты сгорания соединений бария. Подробно они исследованы на примере присадки ЭФАП-Б при испытаниях на двигателе КАМАЗ-740 в ЗАО «НАМИ-ХИМ» совместно с Институтом медицины труда (ИМТ) РАМН.

Установлено, что при сгорании топлива с присадкой образуются сульфаты и карбонаты бария, а также карбоновые кислоты, количество которых на форсированных режимах работы двигателя составляло соответственно 3,0-3,3; 2,7-3,1 и до 37,5 мг/м³. В литературе также можно найти указания, что сульфаты и карбонаты бария при использовании барийсодержащих

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ АНТИДЫМНЫХ ПРИСАДОК В ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО

присадок в топливах с содержанием серы 0,1 - 0,2% образуются примерно поровну. Сульфат бария абсолютно нерастворим в воде и ядовитым не считается. Карбонат бария токсичен. ПДК его аэрозоля в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 мг/м³, среднесуточная - 0,004 мг/м³. Таким образом, концентрация карбоната бария в ОГ в несколько раз превышает ПДК, но, учитывая многократное разбавление продуктов сгорания воздухом, можно полагать, что они опасности для человека не представляют. На основании результатов всесторонних исследований бариевые присадки, в частности ЭФАП-Б, рекомендованы ИМТ РАМН к промышленному применению.

Барийсодержащие присадки проявляют биоцидную активность.

Как сообщает фирма Lubrizol в одном из своих проспектов, в результате длительных дорожных испытаний топлива с присадкой Lubrizol-565 (ее аналогами являются перечисленные выше отечественные присадки) установлено, что бариевые присадки значительно увеличивают срок службы каталитических нейтрализаторов.

Несмотря на то, что антидымный эффект находится в прямой зависимости от содержания металла в топливе, рекомендуемые концентрации присадок ограничены. Их повышенная зольность приводит к образованию отложений в камере сгорания, а иногда - к ускоренному износу деталей двигателя и топливной аппаратуры. На распылителях форсунок возможно

образование "бороды" сульфата бария, нарушающей оптимальную геометрию впрыскиваемой струи. Кроме того, продукты сгорания присадок выбрасываются в атмосферу в виде твердых частиц. На практике этот недостаток компенсируется снижением образования сажи, которая тоже представляет собой твердые частицы, причем более опасные, чем неорганическая зола.

Введение антидымных присадок в концентрации 0,1% увеличивает стоимость топлива на 1-2%. Теоретически это должно окупаться улучшением сгорания топлива и соответственно уменьшением потерь тепла. Полагают, что тепло теряется в результате механического недожога, неполного сгорания сажи на стадии расширения, а также за счет конвекции и излучения сажевых частиц. Подсчитано, что полное устранение сажеобразования может обеспечить повышение индикаторного КПД на 9%. Однако на практике этот эффект трудно достижим и плохо поддается расчету. Поэтому считают, что главная польза от антидымных присадок заключается в улучшении экологической ситуации: снижении заболеваемости, повышении производительности труда и т.д. Экономия от снижения экологического ущерба за счет введения присадки в три раза превышает затраты на ее применение [3, 4]. Данные об антидымных присадках представлены в таблице 1.

Таблица 1- Данные об антидымных присадках в топливо дизелей

Характеристики антидымных присадок	Антидымные присадки в топливо		
	ЭФАП-Б	Ангарад-2401	Lubrizol-8288
Нормативный документ	ТУ 0257-002-40439881-97	ТУ 38. 401-58-158-96	-
Технические и физико-химические характеристики	Однородная жидкость темно-коричневого цвета	-	-
Рекомендованная концентрация в топливе	0,1 %	до 0,3 %	0,1 %
Химический состав	Композиция алкилфенолятов бария (65 %), диспергирующего компонента (5%) и растворителя (30%)	Композиция (смесь ЭКО-1 и ФК-4) алкилфенолята бария (50-90 %), диспергирующей присадки Днепрол (10-50 %), ФК-4 (0,1-5 %)	Композиция алкилфенолята бария с азотосодержащей диспергирующей добавкой (смесь Lubrizol-565 и Lubrizol-8080 в соотношении 10:4)
Вязкость кинематическая	не более 30 мм ² /с (при 50 °С)	не более 20 мм ² /с (при 100 °С)	12,33 мм ² /с (при 100 °С)
Зольность	12-20 %	15-18 % (сульфатная)	-

Плотность	около 1060 кг/м ³ (фактическая)	-	1154 кг/м ³ (при 15 °С)
T вспышки	не ниже 70 °С (закрытый тигель)	-	95 °С
T застывания	не выше -30 °С	-	-12 °С
Щелочное число	-	80-90 мгКОН/г	-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альхассанат Раед. Присадки для повышения полноты сгорания дизельных топлив / Альхассанат Раед // Совершенствование систем автомобилей тракторов и агрегатов: сборник статей / Академия транспорта РФ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. - С. 58-60.

2. Вредные выбросы дизелей, пути их снижения / А.Л. Новоселов, С.В. Новоселов, А.А. Мельберт, А.В. Унгефук // Совершенствование машин, дизелей и теплоэнергетических установок: сб. науч. тр. / под ред. Н.А. Иващенко [и др.]. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. - С. 148-158.

3. Данилов, А. М. Применение присадок в топливах / А. М. Данилов. - СПб.: Химиздат, 2010. - 368 с.

4. Капустин, В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками / В.М. Капустин. - М.: КолосС, 2008. - 232 с.

5. Новоселов, А.А. Влияние подачи антидымной присадки в цилиндры регулируемой системой со смесителем перед форсункой на уровни вредных выбросов дизеля 8Ч 12/12 / А.А. Новоселов, В.В. Деркачев, К.С. Боков //

Повышение экологической безопасности автотракторной техники: сб. статей / под ред. А.Л. Новоселова; Российская академия транспорта, АлтГТУ им. И.И. Ползунова. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010. - Ч. 1. - С. 61-66.

Мельберт Алла Александровна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Безопасность жизнедеятельности», ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул, 8-905-985-76-03.

Новоселов Алексей Александрович, к.т.н., докторант кафедры «Двигатели внутреннего сгорания», ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул.

Боков Константин Сергеевич, к.т.н., старший преподаватель кафедры «Организация и безопасность движения», ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул, 8-913-252-82-66