

ЛЕКЦІЯ 3. АВТОМОБІЛЬНІ БЕНЗИНИ (частина 2)

План лекції:

1. Нормальне та детонаційне згоряння
2. Детонаційна стійкість бензинів та її оцінка. Антидетонатори
3. Властивості бензинів, що впливають на утворення відкладень в двигуні
4. Корозійні властивості бензинів
5. Екологічні вимоги до бензинів
6. Асортимент бензинів, що виробляються в Україні
7. Контрольні запитання

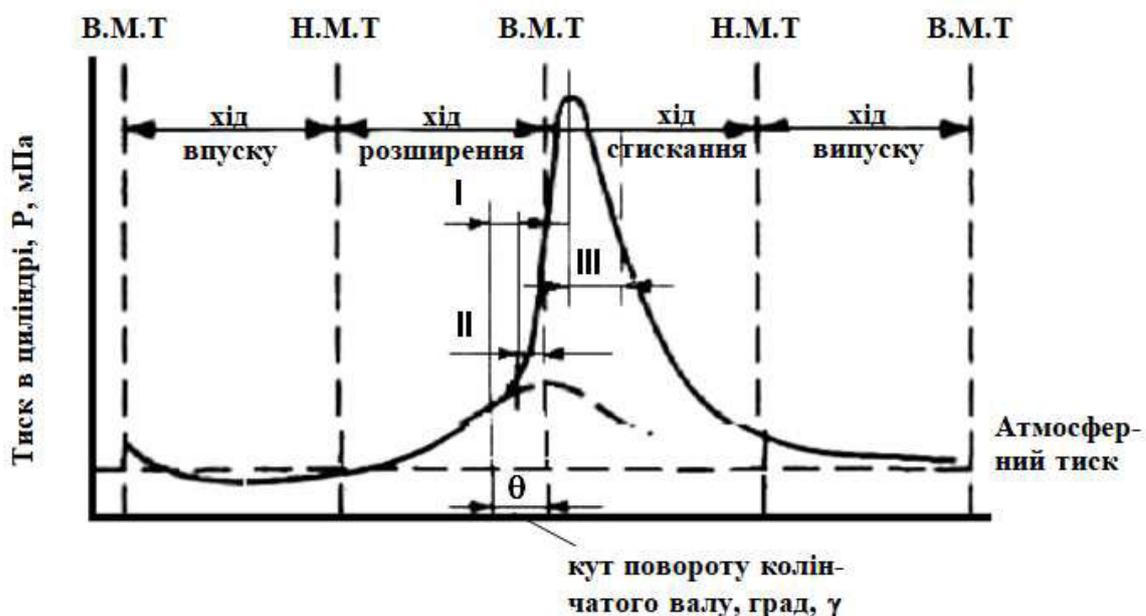
НОРМАЛЬНЕ ТА ДЕТОНАЦІЙНЕ ЗГОРЯННЯ

Підвищення потужності та економічності бензинових двигунів можливо на-самперед за рахунок збільшення ступеня стиснення. Ця тенденція дозволяє в повній мірі вдосконалювати конструкції двигунів. У той же час вона пред'являє більш жорсткі вимоги до детонаційної стійкості бензинів: чим вища детонаційна стійкість, тим економічніша та ефективніша робота двигуна.

При згорянні палива в двигуні відбувається перетворення його хімічної енергії на теплову і далі на механічну. Характер протікання процесу згоряння обумовлює як потужність та економічні показники двигуна, так і його надійність та довговічність.

Вид згоряння в двигуні можна поділити на **нормальне** та **аномальне**.

При нормальному робочому процесі в двигуні з іскровим запалюванням згоряння суміші можна умовно розділити на три фази (рис. 1): I – початкову, протягом якої невелике вогнище горіння, що виникає між електродами свічки, поступово перетворюється на розвинений фронт турбулентного полум'я; II – основну фазу поширення полум'я; III – фази догоряння суміші.



I, II, III - тривалість відповідно початкової, основної та завершальної фаз горіння в градусах повороту колінчастого валу (°ПКВ); θ - кут випередження запалювання

Рисунок 1 – Індикаторна діаграма процесу згоряння в двигуні із запалюванням від іскри

Провести різку грань між окремими фазами згоряння неможливо, оскільки зміна характеру процесу відбувається поступово.

Перша фаза – період прихованого згоряння чи період затримання займання (12-15% від загального часу згоряння палива) характеризується інтенсивнішою підготовкою робочої суміші до згоряння, ніж у період стискування. У цій фазі згоряння інтенсифікуються окислювальні процеси (насамперед за рахунок підігріву суміші від електричної іскри відбувається низькотемпературне горіння палива), а підвищення тиску практично не відрізняється від підвищення тиску, що викликається стисненням без горіння.

Друга фаза – безпосереднє згоряння (супроводжується швидшим, ніж при чистому стисканні, підвищенням тиску) триває до максимального підйому тиску і зазвичай закінчується через кілька градусів після верхньої мертвої точки (в.м.т.). Згоряння відбувається інтенсивніше при вищій температурі робочої суміші на момент подачі іскри. Швидкість згоряння підпорядковується закону чинних мас:

$$v = kC_1C_2C_3,$$

де v – швидкість реакції; C_1, C_2, C_3 – концентрація діючих речовин; k – постійна, що залежить від природи реагуючих речовин.

Оскільки швидкість згоряння пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, то в міру згоряння, коли їх концентрація знижується, швидкість згоряння зменшується.

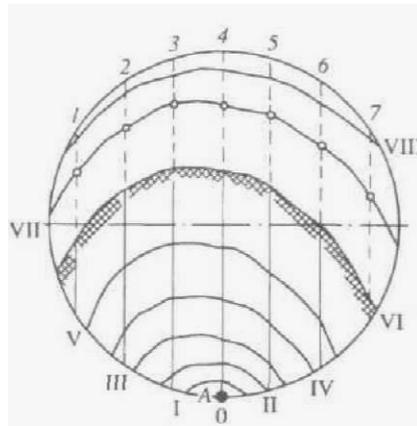
Хімічний склад і кількість палива, його співвідношення з повітрям, величина залишкових газів у циліндрі, температура і тиск суміші, конструкція камери згоряння та ряд інших факторів істотно впливають на швидкість згоряння. Найбільш інтенсивно процес згоряння протікає при $\alpha=0,95$, що характерно для невеликого збагачення горючої суміші. Подальше збагачення палива призводить до збільшення неповноти його згоряння, а збіднення – витрати тепла на нагрівання надлишкового азоту. В обох випадках знижується швидкість згоряння. При підвищенні ступеня стиснення двигуна процес згоряння інтенсифікується (підвищуються температура та тиск суміші).

Нормальний перебіг процесу ілюструє схема згоряння робочої суміші та поширення фронту полум'я, що показана на рис. 2.

Видно, що швидкість згоряння приблизно постійна весь період, тиск в циліндрі двигуна від продуктів згоряння, що розширюються, зростає плавно і досягає максимального значення поблизу **в.м.т.**, поршень рухається вниз (до **н.м.т.**), і займаний продуктами згоряння обсяг збільшується. Усе це характеризує нормальну роботу двигуна.

При нормальному згорянні процес проходить плавно з майже повним перебігом реакцій окислення палива та середньою швидкістю розповсюдження полум'я 10-60 м/с.

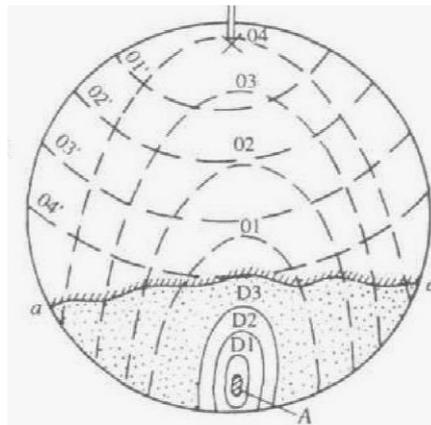
Основними порушеннями нормального згоряння в двигуні із запаленням від іскри є: **детонація, передчасне та подальше займання (гартальне запалення), запалення від стиснення при вимкненому запаленні.**



A - іскра

Рисунок 2 – Схема розповсюдження фронту полум'я по камері згорання

Детонація виникає при самозайманні частини паливно-повітряної суміші, до якої полум'я від свічки доходить в останню чергу. Зовнішньо детонація проявляється у виникненні дзвінких металевих стуків при роботі двигуна на великих навантаженнях. Швидкість поширення полум'я різко зростає (майже в 100 разів) і досягає 1500-2500 м/с, виникає детонаційне згорання, що характеризується нерівномірним перебігом процесу, стрибкоподібною зміною швидкості руху полум'я і виникненням ударної хвилі (рис. 3).



A - вогнище самозаймання (детонації); D1-D3 - миттєві положення розповсюдження зони горіння від вогнища A; 01-04 - ударні хвилі; 01'-04' - відбиті хвилі; a-a - положення фронту полум'я.

Рисунок 3 – Фізична картина детонаційного згорання в двигуні

Реакції окислення проходять не повністю і у відпрацьованих газах, виявляються продукти неповного згорання палива. Детонація призводить до втрати потужності двигуна через неповноту згорання (рис.4).

При цьому різко підвищується температура головок циліндра і охолоджуючої рідини, а у відпрацьованих газах з'являється димлення. Довготривала робота з детонацією призводить до перегріву двигуна, внаслідок чого може виникнути передчасне самозаймання робочої суміші, а також механічні пошкодження окремих деталей двигуна (рис. 5).

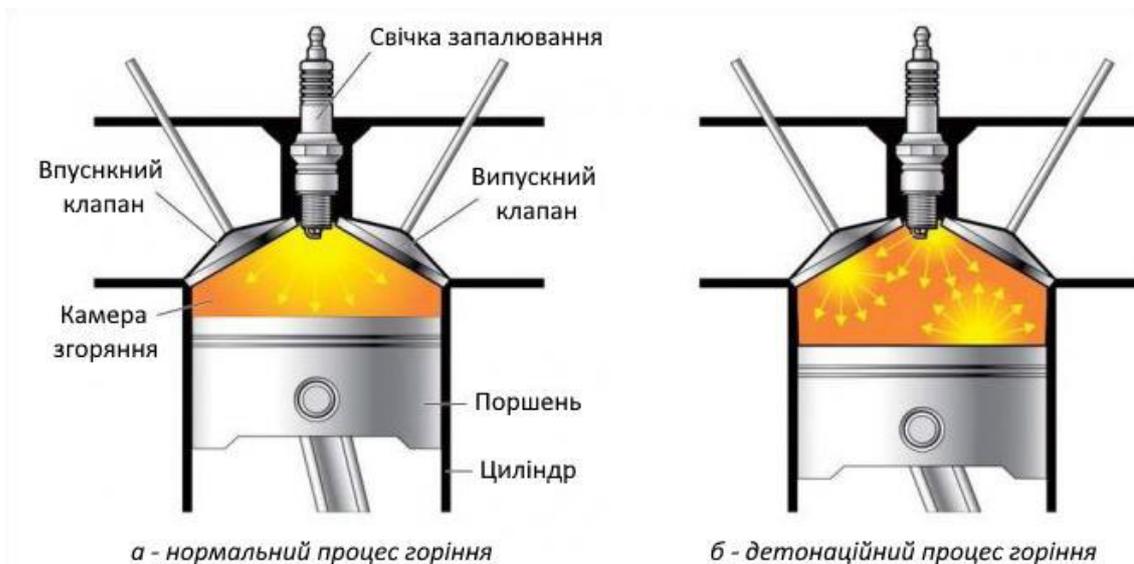


Рисунок 4 – Процес горіння паливоповітряної суміші в камері згоряння

Прогар поршнів і клапанів, пригорання поршневих кілець, порушення ізоляції свічок, розтріскування вкладишів шатунних підшипників – все це може бути викликано детонацією. Відповідно до перекисної теорії (вона нині загальновізнана), при детонації утворюються первинні продукти окислення палива – органічні перекиси.



Рисунок 5 – Деталі двигуна зруйновані детонацією

При приєднанні молекули кисню до вуглеводнів С-С зв'язку утворюється перекис (R-O-O-R), С-Н зв'язку – гідроперекис (R-O-O-H).

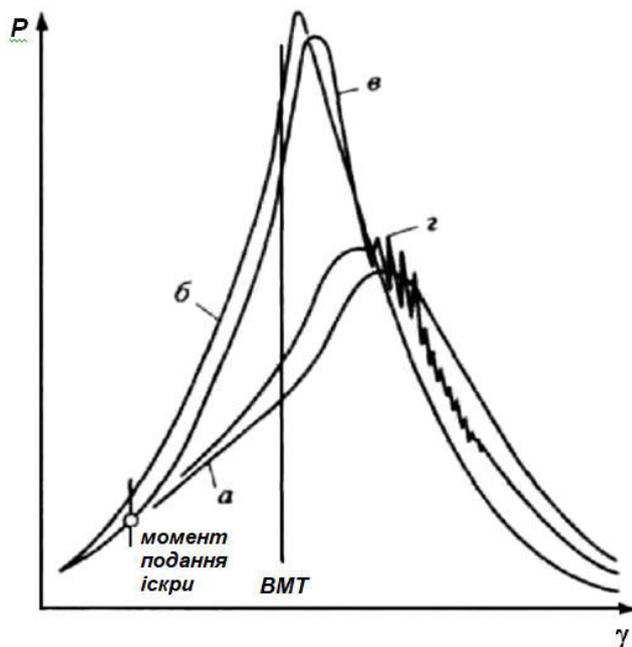
Перекиси, що утворюються в процесі попереднього окислення, накопичуються в незгорілій частині робочої суміші, розпадаються (по досягненні критичної концентрації) з вибухом і виділенням великої кількості тепла. Тим самим активізується вся суміш. Такий момент супроводжуватиметься вибуховим згорянням суміші, тобто детонацією. На рисунку 6 представлена індикаторна діаграма, знята під час роботи двигуна з детонацією.

Для виникнення детонаційної хвилі (детонаційного вогнища) найбільш сприятливе місце – частина бензиноповітряної суміші, яка знаходиться у віддалених частинах камери згоряння.

Від вогнища детонації горіння швидко поширюється, по всій частині паливоповітряної суміші та охоплює її.

Механізм поширення хвилі згоряння від детонаційного вогнища відмінний від механізму нормального горіння. **Фронт полум'я в детонаційній хвилі поширюється не шляхом теплопередачі, а за рахунок миттєвого виділення великої кіль-**

кості хімічної енергії в малому обсязі. Це викликає різке місцеве підвищення тиску, у результаті утворюється ударна хвиля. Остання, проходячи зі швидкістю до 2500 м/с по решті незгорілої частини суміші, викликає її стиск, нагрівання і займання. Детонаційна хвиля багаторазово відбивається від стінок циліндра, у своїй виникає характерний металевий стукіт.



*а - нормальне згоряння; б, в - гартальне запалення; г - детонаційне згоряння;
P - тиск; γ - кут повороту колінчастого валу.*

Рисунок 6 – Індикаторна діаграма основних видів згоряння в двигуні

Розрізняють такі **групи факторів**, що впливають на виникнення та інтенсивність детонації: залежні від конструкції двигуна, експлуатаційні та пов'язані з властивостями палива.

Конструктивними факторами, що впливають на процес горіння, є ступінь стиснення, форма і розміри камери згоряння, кількість і розташування свічок, діаметр циліндра, хід поршня, матеріал головки блоку циліндра двигуна.

Експлуатаційними чинниками, що впливають на виникнення детонації, є коефіцієнт надлишку повітря, кількість обертів двигуна, кут випередження запалювання, температура охолоджуючої рідини, вологість повітря, шар нагару в камері згоряння та інших.

Фактором, пов'язаним із властивостями палива, є його детонаційна стійкість. Причому при випаровуванні палива в процесі сумішоутворення (внаслідок різної детонаційної стійкості окремих фракцій) детонація також може посилитися. Детонаційна стійкість бензинів залежить від його вуглеводневого складу. Ароматичні вуглеводні мають найбільшу детонаційну стійкість, меншу детонаційну стійкість мають ізопарафінові і олефінові і найнижчу – парафінові вуглеводні.

Коли детонує близько 5% суміші, з'являються зовнішні ознаки детонації. Якщо детонує 10-12% суміші, спостерігається детонація середньої інтенсивності. Дуже сильна детонація характерна для 18-20% суміші, що детонує. Детонаційне згоряння палива відрізняється характерним різким металевим стуком в циліндрах, перегріванням головок циліндрів і падінням його потужності, що періодично з'являється

чорним димом відпрацьованих газів. Детонація призводить до прогоряння поршнів, випускних клапанів, перегріву двигуна.

Одним з найпоширеніших видів аномального згоряння є *гартальне запалювання*.

Під гартальним запалюванням розуміють некероване займання робочої суміші від розпеченого тіла: тліючого нагару або перегрітих деталей.

Особливість запалювання тліючим нагаром – його взаємозв'язок з детонацією: при виникненні детонаційних хвиль нагар зі стінок камери згоряння частково видаляється, усуваючи цим гартальне запалювання, тому що зникають гарячі точки – причина мимовільного займання робочої суміші. Так як швидкість згоряння суміші при цьому збільшується, детонація припиняється, проте після викиду частинок нагару вона знову відновлюється.

При гартальному запалюванні перегрітими деталями (центральні електроди, "спіднички" ізоляторів свічок, рідше випускні клапани) займання не припиняється в міру його вигорання, а прогресивно самопідсилюється.

Для оцінки схильності свічки до перегріву користуються показником, що називається гартальним числом (ГЧ). Його величину для даного двигуна підбирають так, щоб, з одного боку, виключити можливість гартального запалювання на теплонапружених режимах (у цьому випадку необхідно низьке ГЧ), а з іншого боку, забезпечити на мінімальних режимах температуру краю "спіднички" і центрального ізолятора не нижче 397 °С, щоб уникнути їх закоксування (для цього необхідно досить високе ГЧ). Активність нагару з погляду гартального запалювання залежить від вмісту в бензинах ароматичних вуглеводнів та зольних присадок. Так як високомолекулярні ароматичні вуглеводні утворюють активний нагар, схильний до саморозігріву (присутність у нагарі продуктів згоряння тетраетилсвинцю (ТЕС) знижує температуру займання нагарів з 550-600 до 200-300 °С), особливо важко задовольнити ці вимоги в паливах з високими детонаційними властивостями.

З гартальним запаленням борються, покращуючи конструкцію камер згоряння і змінюючи властивості нагару, що утворюється, шляхом введення в паливо спеціальних присадок.

ДЕТОНАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ БЕНЗИНІВ ТА ЇЇ ОЦІНКА

Одним з основних показників якості автомобільних бензинів є їх детонаційна стійкість, від якої найбільшою мірою залежать надійність, підвищення потужності, економічність та тривалість експлуатації двигуна автомобіля.

Розробка методів оцінки антидетонаційних властивостей бензинів почалася в 1918-1919 рр. майже одночасно з вивченням явища детонації у двигунах, коли Г. Рікардо створив двигун зі змінним ступенем стиснення та запропонував оцінювати паливо значенням ступеня стиснення, при якому двигун розвиває максимальну потужність. Цей показник був названий найвищим корисним ступенем стиснення.

Подальші дослідження показали неспроможність методу, оскільки значення найвищого корисного ступеня стиснення не залишалось постійним під час переходу на інший двигун, але й змінювалось навіть при роботі на одному й тому самому двигуні залежно від умов довкілля.

Пізніше було розроблено метод оцінки детонаційної стійкості палива за допомогою паливних еквівалентів, заснований на порівнянні антидетонаційних якостей випробуваного палива з антидетонаційними властивостями деяких певних видів па-

лива, прийнятих за зразок. Як еталонні види палива вибиралися два: одне з яких детонує слабо, а інше – сильно, з таким розрахунком, що всі види палива, що підлягають випробуванню, за своєю схильністю до детонації перебували між обраними еталонами. За величину, що характеризує антидетонаційні якості палива, було прийнято відсотковий вміст слабодетонуючого палива в еталонній суміші, еквівалентної за детонаційною стійкістю досліджуваного зразка.

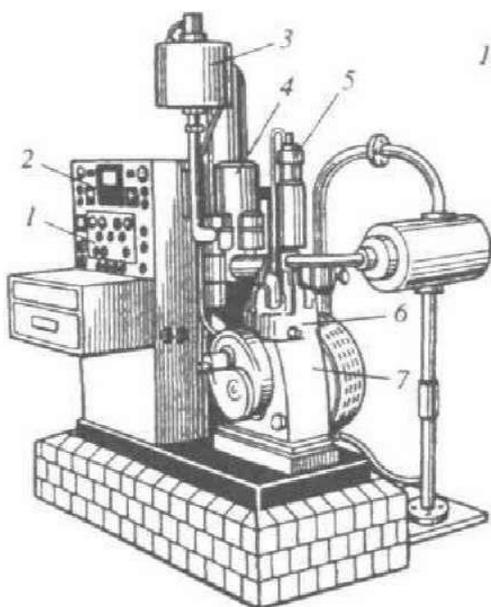
Октанове число (ОЧ) – показник детонаційної стійкості бензинів.

Для оцінки детонаційних властивостей бензинів служать спеціальні одноциліндрові двигуни, ступінь стиснення яких можна змінювати.

Оцінка детонаційної стійкості бензинів проводиться у порівнянні з детонаційною стійкістю еталонних палив. Як еталонні палива використовують індивідуальні вуглеводні – *ізооктан* (C_8H_{18}), детонаційна стійкість якого прийнята за 100 одиниць і *нормальний гептан* (C_7H_{16}) детонаційна стійкість якого прийнята за 0 одиниць, та їх суміші.

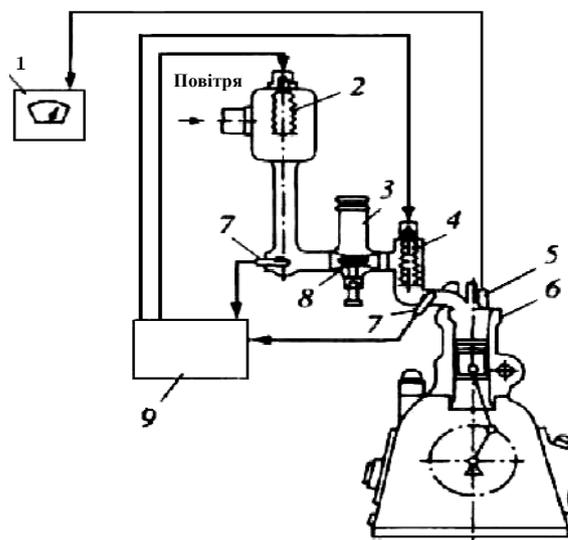
Октанове число визначається як об'ємна частка (%) ізооктану в суміші з нормальним гептаном, рівноцінною за своєю детонаційною стійкістю випробуваному паливу за стандартних умов випробування.

Октанове число автомобільних бензинів визначають двома методами – *моторними та дослідницькими*. Установа УІТ-65 дозволяє визначати октанові числа обома методами. Вона обладнана електронним приладом для вимірювання інтенсивності детонації та автоматичними пристроями для підтримання необхідного режиму випробувань (рис. 7, 8).



1 - електронний детонометр ДП -60; 2 - вказівник детонації ВД-50; 3 - підігрівач повітря на вході; 4 - карбюратор; 5 - конденсатор термосифонно-випарювальної системи охолодження; 6 - валік приводу механізму для зміни ступеня стиснення (ручка знята); 7 - картер двигуна.

Рисунок 7 – Універсальна установка УІТ-65 для визначення ОЧ за моторним та дослідницьким методами



1 - вимірювач детонації; 2 - підігрівач повітря; 3 - бачок для палива; 4 - підігрівач паливної суміші; 5 - датчик детонації; 6 - одноциліндровий двигун; 7 - датчики температури; 8 - пристрій сумішоутворення; 9 - прилад для автоматичного регулювання температури.

Рисунок 8 – Схема установки УІТ-65

Складаючи суміші ізооктану з нормальним гептаном в об'ємних відсотках, можна отримати еталонні суміші з детонаційною стійкістю від 0 до 100 одиниць.

Через труднощі підбору еталонного палива, ідентичного випробуваному, обмежилися підбором двох еталонних сумішей з таким розрахунком, щоб випробуване паливо за своєю стійкістю до детонації лежало між ними. За умови, що детонаційна стійкість підібраних сумішей близька, еквівалентна суміш може бути знайдена розрахунком, виходячи з пропорційності між зміною октанового числа еталонів і показаннями приладу, що реєструє детонацію.

Застосування такої методики викликало необхідність вимірювання інтенсивності детонації. Основна вимога, пред'явлена до способу оцінки інтенсивності детонації при порівнянні палив, полягає у простоті вимірювання та отримання відліку безпосередньо під час випробувань. Як відомо, робота двигуна з детонацією супроводжується появою стукоту, а також різким підвищенням тиску в кінці згоряння. Саме ці явища були використані для вимірювання інтенсивності детонації.

У марці бензину з ОЧ за дослідницьким методом визначення додається буква І. Наприклад АІ-92 – автомобільний бензин з октановим числом визначеним за дослідницьким методом не менше 92. При визначенні ОЧ бензину за моторним методом буква не ставиться, наприклад – А-92.

Ці методи (дослідницький та моторний) відрізняються режимом роботи одноциліндрової установки, на якій визначається детонаційна стійкість бензинів. Режим установки, при якому визначається октанове число, за моторним методом більш напружений (близький до роботи вантажних автомобілів), ніж дослідницький метод (близький до роботи легкових автомобілів). Октанове число бензину, встановлене за моторним методом, нижче октанового числа, визначеного дослідницьким методом, на 7-8 одиниць.

Умови згоряння паливної суміші в працюючих двигунах істотно відрізняються від режиму оцінки октанових чисел бензинів на установці УІТ-65. Тому вважають, що найбільш об'єктивно детонаційну стійкість характеризує дорожнє октанове число (ДОЧ) – що визначається в дорожніх умовах. Воно у ряді випадків суттєво відрізняється від ОЧ, що визначаються лабораторними методами – моторним (ОЧМ) та дослідницьким (ОЧД). Це зумовлено конструктивними особливостями двигунів (автомобільного та одноциліндрового лабораторного), різними режимами їхньої роботи. Різниця ДОЧ, ОЧМ та ОЧД (дорожня чутливість) може коливатися в широких межах та залежати від компонентного та вуглеводневого складу бензину.

ДОЧ бензинів визначають на спеціально підготовленому автомобілі. Організація таких випробувань складна (ГОСТ 10373-75 жорстко регламентує дорожні та метеорологічні умови випробування), проведення їх тривале і можливе лише у літній період. Все це потребує великих матеріальних та трудових витрат. Тому такі випробування зазвичай проводять лише при відпрацюванні конструкції автомобільних двигунів нових моделей та доборі компонентного складу бензинів нових марок.

Детонаційна стійкість бензинів залежить від того, на якій суміші працює двигун. Найбільшою детонаційною стійкістю під час роботи на бідних сумішах відрізняються ізомери парафінових вуглеводнів, а на багатих – ароматичні вуглеводні. Найменша детонаційна стійкість характерна для нормальних парафінових вуглеводнів.

Середнє становище між ними займають нафтеніві та ненасичені вуглеводні.

АНТИДЕТОНАТОРИ. Октанові числа бензинів можна збільшити, застосовуючи сучасні технологічні процеси; додаючи високооктанові компоненти, а також вводячи антидетонаційні присадки.

Перший спосіб – застосування сучасних технологій отримання палив, наприклад, каталітичного крекінгу, риформінгу та ін. Сучасна технологія дає можливість отримати базові бензини з ОЧ 75-80 за моторним методом та 80-94 за дослідним методом.

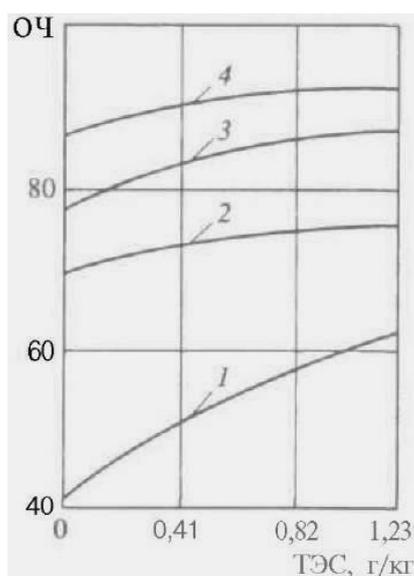
Другий спосіб підвищення ОЧ полягає в додаванні в базові бензини високооктанових компонентів, таких, як ізооктан, алкілбензол та інші, які мають ОЧ за моторним методом близько 100 од. Такі компоненти можуть бути додані до базового бензину до 40%, значно підвищуючи його детонаційну стійкість.

Третім способом підвищення детонаційної стійкості бензинів є додавання до них антидетонаційних присадок та октанопідвищуючих добавок.

Починаючи з 1923 р. проблема підвищення детонаційної стійкості (підвищення октанового числа) бензинів у більшості випадків вирішувалася шляхом додавання до них етилової рідини (ЕР), до складу якої входить тетраетилсвинець (ТЕС) $Pb(C_2H_5)_4$, що призвело до суперечності з екологічною безпекою довкілля. У деяких країнах широко використовувався також тетраметилсвинець $Pb(CH_3)_4$, що має нижчу температуру кипіння ($100^\circ C$) порівняно з ТЕС ($200^\circ C$). Обидва антидетонатори дуже отруйні.

Механізм дії антидетонаторів, зокрема тетраетилсвинцю, найбільш повно пояснюється перекисною теорією детонації та теорією ланцюгових реакцій Н.М. Семенова. Встановлено, що ТЕС діє як антидетонатор тільки за високих температур, коли він починає розпадатися з утворенням атомарного свинцю.

Характерно, що наявність ТЕС стримує утворення у бензині сполук, що містять кисень. Це зменшує ймовірність виникнення детонації. Великі концентрації ТЕС викликають різке зростання отруйності бензину. При цьому надійність роботи двигуна внаслідок накопичення оксидів свинцю в камері згоряння знижується. А детонаційна стійкість підвищується незначно (рис. 9).



1 - пряма перегонка; 2 - термічний крекінг; 3 - каталітичний крекінг; 4 - риформінг

Рисунок 9 – Вплив вмісту ТЕС на октанове число бензинів (за моторним методом)

Раніше як антидетонатор застосовували антидетонатор ТЕС, що представляє собою важку маслянисту безбарвну і дуже отруйну рідину, що легко розчиняється у всіх нафтопродуктах і не розчиняється у воді (щільність 1652 кг/м³ температура кипіння 200°C).

Етильовані бензини дуже токсичні.

Проникаючи в кров людини через пори шкіри, ТЕС має властивість поступово накопичуватися в ній, що призводить до важковиліковних, а іноді і невиліковних захворювань. ТЕС потрапляє в організм також через дихальні шляхи і навіть мінімальні його дози в їжі викликають смертельні отруєння. Робота з етилованим бензином потребує неухильного дотримання правил техніки безпеки.

Етильовані бензини є джерелом свинцевих забруднень навколишнього середовища та перешкодою до використання каталітичних систем нейтралізації відпрацьованих газів на автомобілях, тому що їх каталітична основа швидко отруюється оксидами свинцю.

В Україні виробництво етилованих бензинів заборонено і одним із рішень підвищення антидетонаційних властивостей палив та виконання екологічних вимог є заміна токсичних антидетонаторів на значно менш токсичні антидетонаційні присадки, такі як метилтретбутиловий ефір (МТБЕ) – $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$.

Він не отруйний, відрізняється вищою теплотою згоряння, гарним змішуванням з бензином у будь-яких співвідношеннях, не агресивний до конструкційних матеріалів. При введенні МТБЕ в бензин у кількості 11% на 10-12°C знижується температура холодного запуску двигуна. При додаванні 10% МТБЕ октанове число бензинів підвищується на 2,1-5,8 од. (за дослідним методом), а при добавці 20% – на 4,6-12,6 од.

Ряд підприємств виробляють МТБЕ (ТУ 38.103704-90) або суміш на його основі під назвою "фетерол" (ТУ 301-03-130-93). Максимально допустимий вміст МТБЕ чи фетеролу у вітчизняних бензинах становить 15%.

Як антидетонаційні присадки передбачається застосування композицій, що містять марганець і залізо у вигляді циклопентадієнілтрикарбоніл марганцю (ЦТМ) і біциклопентадієніл заліза (фероцен) і його похідних. На основі дициклопентадієнілу заліза розроблена присадка "Октан-Максимум" (ТУ 6-00-05008008-002-96). Крім того, проведено випробування автомобільних бензинів, що містять у своєму складі присадку ФК-4 (фероценілдіметилкарбоніл). Випробування показали, що введення присадки ФК-4 забезпечує зниження шкідливих викидів з відпрацьованими газами (по СО на 10-20%, за вуглеводними – в 1,2-2,4 рази). Стан свічок запалення після пробігу 4 тис. км. задовільний. Перебоїв у системі запалення не виявлено.

За результатами стендових та експлуатаційних випробувань до застосування допущені антидетонатори на основі ферроцену при вмісті заліза у бензинах усіх марок не більше 37 мг/дм.

Марганцевий антидетонатор пройшов широкі випробування в нашій країні та застосовується у деяких зарубіжних країнах. МЦТМ – кристалічна речовина з температурою плавлення 76°C, добре розчиняється в бензині і не розчиняється у воді, має високі антидетонаційні властивості. Бензини, що містять ЦТМ мають хороші низькотемпературні властивості, на відміну від ТЕС не призводять до швидкого отруєння нейтралізаторів відпрацьованих газів. Токсичні властивості сполук марганцю і заліза, що застосовуються як присадки на їх основі, істотно нижчі за ТЕС.

Також допущені до застосування як антидетонаційні присадки малотоксичні азотовмісні присадки – ароматичні аміни. Серед них широкого застосування набула присадка АДА.

Заходи щодо покращення екологічних показників бензинів та заміни тетраетилсвинцю (ТЕС) на високооктанові вуглеводневі або кисневмісні компоненти не можуть бути реалізовані всіма нафтопереробними заводами (НПЗ) внаслідок різних технологічних та фінансових можливостей. Тому розробляються і випробовуються, як було зазначено, інші антидетонаційні присадки чи добавки – замітники ТЕС. У таблиці 1 наведено переліки найпоширеніших заміників ТЕС та їх технічні показники.

Таблиця 1 – Антидетонаційна ефективність різних антидетонаційних присадок та добавок

Найменування присадки або добавки	Кількість присадки чи добавки підвищення на 1 окт. од. 1 т бензину, кг	Максимальне збільшення октанового числа за допустимої концентрації присадки в бензині, од.
Етилова рідина	0,07	X
Присадка МЦТМ	0,1	5
Присадка ФК-4	0,07	3
Добавка АДА	2,5	6
МТБЕ	30	4,5
Фетерол с МЦТМ (марка Д)	8	6,5
Добавка Фаррада	1,33	7,5

З представлених даних видно, що введення ТЕС у бензини є найбільш ефективним і дешевим способом підвищення октанового числа бензинів, але через його високу токсичність і несумісність з нейтралізаторами відпрацьованих газів автомобілів його застосування заборонено і обмежено.

В даний час досить активно ведуться роботи з використання металовмісних антидетонаторів, як уже було сказано вище, на основі сполук заліза та марганцю. За результатами численних випробувань підтверджено їхню можливість використання у складі автомобільних бензинів. Вони мають високі антидетонаційні властивості, як уже було зазначено, менш токсичні в порівнянні з ТЕС, але мають і недоліки.

Так, бензини з марганцевими антидетонаторами (ЦТМ, МЦТМ) дають підвищені відкладення на поверхнях свічок запалювання та каталізаторах допалювача, знижуючи ефективність їх роботи. Крім того, з'єднання марганцю при вдиханні мають нейротоксичну дію і при масовому застосуванні в місцях скупчення автомобілів або закритих стоянках і в ремонтних зонах можуть перевищити гранично допустиму концентрацію.

Залізовмісні присадки (фероцени) не токсичні, порівняно дешеві та ефективні, але викликають підвищений знос деталей двигунів та нагаролаковідкладення. При малих концентраціях фероценів (до 40 мг/кг бензину) їх негативний вплив на роботу

двигуна сповільнюється, але не зникає, інтенсивність зношування деталей знижується, але залишається на рівні вище, ніж при використанні бензинів без присадки.

Виходячи з постійно зростаючих вимог до надійності та екологічних характеристик двигунів, застосування бензинів з металовмісними присадками можна розглядати лише як тимчасову альтернативу етилованим бензинам, які не відповідають за технічним рівнем Європейському стандарту ЕК 228.

ВЛАСТИВОСТІ БЕНЗИНІВ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА УТВОРЕННЯ ВІДКЛАДЕНЬ В ДВИГУНІ

Стабільність палива – здатність зберігати властивості в допустимих межах для конкретних експлуатаційних умов. Стабільність палив залежить насамперед від їх фізико-хімічних властивостей (щільності, в'язкості, температури кипіння, вуглеводневого складу), наявності різних домішок та ін. В експлуатаційних умовах, коли паливо піддається впливу таких зовнішніх факторів, як кисень повітря, нестабільна температура, забруднення вологою та механічними домішками, погіршуються його фракційний та хімічний склад. Умовно розрізняють **фізичну та хімічну стабільність палива**, враховуючи, що при зміні деяких його фізичних властивостей у ньому можуть виникнути зміни хімічного порядку та навпаки.

Фізична стабільність палив. Фізичну стабільність палива визначають як **здатність зберігати фракційний склад** (зміни викликаються втратою найбільш низькокиплячих фракцій в результаті їх випаровування) **та однорідність**. Фізичну стабільність бензину оцінюють по тиску насиченої пари та наявності легких фракцій. Недостатня фізична стабільність у ряді випадків визначається щодо високої випаровуваності бензину.

Конструкція паливних баків повинна унеможливити вільне сполучення їх внутрішнього обсягу з атмосферою. Для виключення випаровування паливні баки захищають від прямих сонячних променів елементами конструкції автомобіля або спеціальними екранами. Це дозволяє звести до мінімуму їх нагрівання сонячними променями та теплом від двигуна.

Фізичну стабільність палива оцінюють і контролюють, періодично визначаючи щільність, фракційний склад, тиск насиченої пари, температуру застигання та інші показники.

Вміст ароматичних вуглеводнів у паливі допускається в обмежених кількостях. Це пов'язано з тим, що вони мають найвищу порівняно з іншими вуглецеями гігроскопічність.

Хімічна стабільність. Під хімічною стабільністю палива розуміють його здатність **зберігати без змін свій хімічний склад**.

В умовах тривалого зберігання деякі з сполук (сірчані, кисневі, азотисті та металорганічні) можуть вступати в реакції окислення (основна реакція, що викликає зміну експлуатаційних властивостей вуглеводневих палив), полімеризації та конденсації.

Хімічна стабільність бензинів залежить від складу і будови вуглеводнів, що входять до них. Найбільш схильні до окислення ненасичені вуглеводні, взаємодія яких з киснем повітря залежить від їх будови, числа та розташування подвійних зв'язків. Парафінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні в умовах зберігання та транспортування окислюються порівняно повільно. Кисневі сполуки, що утворюються в

процесі окислення, самі є каталізаторами, що прискорюють подальше окислення палива. Тому цей процес оцінюють як самоприскорюваний або автомобільний каталітичний. Окислення палива зі зростанням його температури посилюється.

Процес окислення вуглеводнів пояснюють теорією ланцюгових реакцій, перебіг яких супроводжується утворенням поряд з кінцевими продуктами проміжних нестійких сполук – перекисів, що розкладаються з виділенням кількості енергії, достатньої для продовження реакційного ланцюга без підведення енергії ззовні.

Вміст у паливі кислот та інших продуктів з кислотною реакцією характеризується показником, званим кислотністю палива, зі збільшенням якого зростає його корозійна агресивність і підвищується знос двигуна. Його значення визначають кількістю луку КОН в мг, яке необхідно для нейтралізації 100 мл палива.

Наявність у паливі сірчистих сполук (особливо дисульфідів та меркаптанів) погіршує його стабільність і сприяє смолоутворенню.

Внаслідок окислення бензинів утворюються розчинні органічні кислоти, смолисті речовини. Вміст фактичних смол – продуктів реакцій окислення, полімеризації і конденсації визначають ступінь осмолення бензинів.

Вміст фактичних смол, нормований стандартами, визначають випаровуванням гарячим повітрям певної кількості палива при підвищеній температурі (для бензину 150°C, дизельного палива 250°C) по залишку, отриманому після випаровування. Наявність фактичних смол оцінюють у міліграмах на 100мл палива. Для бензину, наприклад, воно становить не більше 5 мг/100 см³ на місці виробництва, а на місці споживання 10 мг/100 см³ за ГОСТ 2084-77, а за ГОСТ 51105-97 введено одне значення – на місці споживання – не більше 5 мг/100 см³.

Так як вуглеводні, що входять до складу палива, безбарвні, його забарвлення в жовто-коричневі кольори пояснюється наявністю в ньому смолистих речовин. Тому про наявність смол у паливі можна візуально судити за його кольором.

При вмісті фактичних смол у межах, що допускаються стандартами, двигуни тривалий час працюють без підвищеного смоло- та нагароутворення. Якщо вміст смол у два-три рази вищий за норму, що при експлуатації автомобілів нерідко явище, то моторесурс бензинового двигуна знижується на 20-25%, і, крім того, виникають різні неполадки (зависають клапани і т.д.).

Здатність бензину зберігати свій склад незмінним за дотримання умов перевезення, зберігання та використання оцінюють **індукційним періодом (індекс випаровування)**. Цей показник визначають за часом у хвиликах від початку окислення бензину до активного поглинання ним кисню в лабораторній установці (герметичній посудині) при штучному окисленні бензину (температура 100±1 °С в атмосфері сухого та чистого кисню при тиску 0,7 МПа). Цей час для бензинів різних марок коливається від 360 до 1250 хв. Бензини, які застосовують у зимовий період, повинні мати великий індекс випаровуваності. Значне накопичення смол та інших продуктів окислення, неприпустиме погіршення експлуатаційних властивостей бензину починається після того, як час окиснення перевищить індукційний період.

Низька хімічна стабільність палив впливає на утворення різних відкладень на деталях двигуна, що призводить до погіршення його роботи.

Для підвищення хімічної стабільності бензинових дистилатів найбільш перспективне гідроочищення. Цей метод дозволяє підвищити стабільність та знизити вміст сірчистих сполук.

Вважають, що найбільш ефективний і економічно вигідний спосіб підвищення хімічної стабільності бензинових фракцій – введення спеціальних багатофункціональних антиокислювальних присадок – сполук фенольного, амінного та амінофенольного типів, здатних обривати ланцюгові реакції окиснення, гальмувати окислювальні процеси в бензинах, збільшуючи тим самим індукційний період окислення. Такі присадки надають паливам, крім того, протизносні (змащувальні) та захисні (проти-корозійні) властивості. Бензини стабілізують наступними антиокислювачами: деревно-смольний, ФЧ-16, п-оксидифеніламін, іонолом.

Забрудненість бензинів. Згідно зі стандартами, бензини не повинні містити механічних домішок – твердих частинок органічного та неорганічного походження, що залишаються на паперовому фільтрі після фільтрування певного обсягу палива.

Встановлено, що механічні домішки (грунтовий пил, продукти корозії заводської апаратури, резервуарів, трубопроводів, продукти зносу перекачувальних засобів, тощо), потрапляючи в камери згоряння двигунів, викликають збільшений знос поршневих кілець, стінок циліндрів. Тому підвищення чистоти бензинів – важливий чинник підвищення надійності та довговічності двигуна.

КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕНЗИНІВ

Мінімальний корозійний вплив на метали – одна з основних вимог, що висуваються до бензинів. Під корозією розуміють мимовільне руйнування твердих тіл, викликане хімічними та електричними процесами, що розвиваються на поверхні тіла при його взаємодії із зовнішнім середовищем.

Паливо може викликати корозію металів і в рідкому, і в газоподібному стані.

Корозії піддаються резервуари, цистерни, паливні баки, трубопроводи, деталі паливної апаратури. Сприяє цьому наявність у паливі корозійно-агресивних сполук: водорозчинних (мінеральних) кислот та лугів, активних сірчаних сполук, води, органічних кислот.

Водорозчинні кислоти та луги в бензинах повинні бути відсутніми. Проте водорозчинні кислоти та луги можуть потрапити у паливо при транспортуванні та зберіганні, наприклад, коли погано очищена тара. У таких випадках не виключена присутність сірчаної кислоти, їдкою натру, сульфокислот та інших речовин, що викликають сильну корозію кольорових та чорних металів.

Основу органічних сполук кислого характеру, які практично завжди містяться в паливі, становлять нафтеніві кислоти R-COOH та феноли (частіше C₆H₅OH). Найбільш активні вони стосовно кольорових металів (свинець, цинк), причому з підвищенням температури їх активність зростає, а зі збільшенням молекулярної маси – зменшується. Вміст органічних кислот у паливах характеризують кислотністю – її нормують кількістю лугу (у міліграмах), необхідної для нейтралізації кислот, що містяться у 100 мл палива.

Сірчані сполуки за корозійною агресивністю поділяють на активні та неактивні. Їх вміст у паливі негативно позначається на його експлуатаційних властивостях, таких як стабільність, здатність до нагароутворення, корозійної агресивності та ін. Активні сірчані сполуки викликають корозію металів навіть за нормальних умов, присутність їх у паливі неприпустима.

Неактивні сірчані з'єднання не є небезпечними для резервуарів, трубопроводів, паливних баків та інших деталей автомобілів, оскільки при контакті з металами корозійний процес не виникає.

При згорянні як активні, так і неактивні сполуки утворюють сірчаний та сірчистий ангідриди SO_2 та SO_3 (при конденсації з продуктів згорання утворюється вода). З'єднуючись з водою вони утворюють сірчисту та сірчану кислоти. Сірчаний ангідрид при роботі прогрітого двигуна викликає газову корозію циліндра, поршня та випускних клапанів. За результатами численних експериментів і практичними даними встановлено, що корозійне зношування значною мірою залежить від зношеності двигуна, кількості сірки, що міститься в паливі, та конкретних умов експлуатації: при збільшенні вмісту сірки в бензині від 0,05 до 0,1% знос двигунів зростає в 1,5-2 рази, з 0,1, до 0,2% – ще в 1,5-2 рази, а з 0,2 до 0,3% – в 1,3-1,7 рази.

ЕКОЛОГІЧНІ ВИМОГИ ДО БЕНЗИНІВ

Питання екології в сучасному світі набули світоглядного та морального характеру. Це зумовлено об'єктивною реальністю глобальної екологічної кризи, негативного впливу техносфери на біосферу.

Відомо, що 90% шкідливих речовин, що потрапляють у атмосферу наших міст посідає автомобільний транспорт.

Продукти згорання моторних палив – один з основних забруднювачів повітряного басейну. У міру збільшення обсягу споживання палив зростає вміст у повітрі токсичних складових відпрацьованих газів двигунів.

Велику загрозу для здоров'я людини становлять і пари бензинів, вміст яких в атмосфері зі збільшенням обсягу виробництва нафтопродуктів також зростає. Внаслідок цього поліпшення якості бензинів, з метою підвищення екологічної безпеки їх застосування, може бути досягнуто зміною вуглеводневого та хімічного складу палив. Орієнтирами при розробці та впровадженні бензинів з покращеними екологічними показниками є норми Європейських стандартів на бензини ЕК 228, а також фактичні показники якості європейських палив, які, як правило, вищі за норми, що регламентуються міжнародними стандартами.

Проблема підвищення якості бензинів вирішується за рахунок:

- відмови від застосування у складі бензинів сполук свинцю;
- зниження вмісту сірки в бензинах до 0,05%, а в перспективі до 0,003%;
- зниження вмісту ароматичних вуглеводнів до 45%, а в перспективі до 35%;
- нормування концентрації фактичних смол у бензинах на місці застосування на рівні не більше 5 мг на 100 см³;
- диференціації показників якості за фракційним складом та тиском насиченої пари (8 класів) з урахуванням сезону експлуатації автомобільної техніки та температурного фону, характерного для конкретної кліматичної зони. Наявність 8 класів дозволяє запропонувати споживачеві бензин з оптимальними властивостями в залежності від реальної температури навколишнього повітря, що забезпечує роботу двигунів без утворення парових пробок при температурах повітря до плюс 60°C та гарантує високу випаровуваність бензинів та легкий пуск двигуна при температурах нижче мінус 35°C ;
- введення миючих присадок, що не допускають забруднення та осмолення деталей паливної апаратури.

Дослідження екологічної ефективності застосування бензинів показали, що:

– при покращенні якості бензину до рівня європейського стандарту за вмістом сірки, бензолу та за відсутності свинцю екологічна агресивність відпрацьованих газів знижується на 4%;

– при використанні МТБЕ агресивність відпрацьованих газів зменшується на 3%, в основному, за рахунок заміщення кисневмісною добавкою ароматичних складових бензину і більш повного згоряння палива (зниження СО на 12%);

– введення миючої присадки сприяє зниженню агресивності та викидів на 5%.

АСОРТИМЕНТ БЕНЗИНІВ, ЩО ВИРОБЛЯЮТЬСЯ В УКРАЇНІ

Найважливіша умова виведення вітчизняної нафтопереробної промисловості на сучасний технологічний рівень – підвищення якості нафтопродуктів та доведення їх до прийнятих екологічних стандартів.

Відповідно до ДСТУ 7687-2015 року в Україні випускаються три види бензинів: А-92-євро, А-95-євро, А-98-євро. Усі інші бензини, що ввозяться або виробляються на території України, повинні відповідати вимогам цього ДСТУ. Основні показники бензинів, що випускаються, наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні показники бензинів

Назва показника	Значення для марок бензинів		
	А-92-євро	А-95-євро	А-98-євро
1. Детонаційна стійкість: ОЧ за дослідницьким методом, не менше ніж ОЧ за моторним методом, не менше ніж	92,0 82,5	95,0 85,0	98,0 88,0
2. Концентрація свинцю, мг/дм ³ , не більше ніж	5	5	5
3. Густина за температури 15°C, кг/м ³ , в межах	720 – 775	720 – 775	720 – 775
4. Вміст сірки, мг/кг, не більше ніж вид І вид ІІ	10 50	10 50	10 50
5. Стійкість до окислення (індукційний період), хв., не менше ніж	360	360	360
6. Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³ , не більше ніж	5	5	5
7 Випробування на мідній пластинці або корозія мідної пластинки (3 год. ± 5 хв., за температури 50°C), клас, не більше ніж	витримує 1	витримує 1	витримує 1
8. Зовнішній вигляд	прозорий та світлий, без механічних домішок і води	прозорий та світлий, без механічних домішок і води	прозорий та світлий, без механічних домішок і води

Продовження таблиці 2

9. Об'ємна доля вуглеводнів, %, не більше ніж:	18	18	18
– олефінових	35	35	35
– ароматичних			
10. Об'ємна доля бензолу, %, не більше ніж	1,0	1,0	1,0
11. Масова доля кисню, %, не більше ніж	2,7	2,7	2,7
12. Об'ємна доля органічних кисневмісних сполук, %, не більше ніж:			
– метанолу	3,0	3,0	3,0
– етанолу	5,0	5,0	5,0
– ізопропилового спирту	10,0	10,0	10,0
– ізобутилового спирту	10,0	10,0	10,0
– третбутилового спирту	7,0	7,0	7,0
– простих ефірів	15,0	15,0	15,0
– інших органічних кисневих з'єднань з температурою кінця кипіння не вище ніж 210°C	10,0	10,0	10,0

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Яке згоряння палива називається детонаційним і як воно впливає на роботу двигуна?
2. Що називається гартальним запаленням і яку шкоду завдає двигуну?
3. Які способи застосовуються для запобігання детонаційному згорянню в двигуні?
4. Як оцінюється детонаційна стійкість бензинів?
5. Які сполуки використовуються як антидетонаційні присадки?
6. Від чого залежить стабільність палив?
7. Якими показниками оцінюється стабільність палив та якими засобами підвищується?
8. Якими сполуками, що знаходяться в бензині, обумовлена його корозійна агресивність і як їй запобігти?
9. Що впливає на екологічну безпеку бензинів?
10. Які марки бензинів використовуються на автомобільному транспорті?