

УДК 662.767(043.2)

О.В. Стриж, студ.
О.В. Кумейко, асп.

МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЗОРІДИННИХ ПАЛИВ

Розглянуто альтернативні паливні джерела, можливість застосування зріджених вуглеводневих газів як високооктанової домішки до прямогінних бензинів.

The article dedicated to the vital topic relative to alternative fuel sources, namely the possibility of applying the liquified hydrocarbon gases as the high-octane additive to the straight run gasoline.

Вступ

Запаси нафти в надрах Землі обмежені, витрати на її видобуток і транспортування постійно збільшуються. Розвіданих запасів нафти за збереження сучасних темпів зростання її видобутку і споживання вистачить на 40–50 років, причому в деяких країнах виснаження нафтових запасів прогнозується в коротші терміни.

Прогноз виснаження запасів нафти і газу з точністю до року за даними ОПЕК песимістичний. Проте географічна нерівномірність виснаження ресурсів цих енергоносіїв змушує замислитися про необхідність заміни нафти у виробництві моторних палив альтернативними джерелами сировини в багатьох країнах.

Нині нафта – основне джерело моторних палив, на отримання яких витрачається понад 70 % її видобутку. Така витрата обумовлена швидким зростанням автомобільного парку.

На початку 2001 р. у світі експлуатувалося майже 700 млн автомобілів із середнім щорічним темпом зростання 2–3 %. Якщо середньорічний приріст автомобільного парку становитиме 2; 2,5 і 3 %, мільярдний рубіж кількості автомобілів у світі буде подоланий відповідно до 2013, 2015 і 2019 рр. [1].

Швидке зростання загальної кількості автомобілів приводить до зростання їх кількості на 1000 осіб населення тієї або іншої країни, зокрема України. У 1985 р. у СРСР на 1000 жителів припадало 45 автомобілів, у 2001 р. у Росії – близько 200, до 2010 р. очікується 370 [2–4].

Експлуатація такого автомобільного парку негативно впливає на навколишнє середовище через викид автомобілями відпрацьованих газів в атмосферу.

Транспорт став основною причиною забруднення навколишнього середовища. У більшості країн світу на його частку припадає 50–60 % загального обсягу викидів, у великих містах – 80–90 % і більше.

На частку автотранспорту припадає 85 % шкідливих речовин, які забруднюють атмосферу.

Переведення будь-якого двигуна на газове паливо забезпечить виконання вимог Євро-1 до вмісту токсичних речовин у відпрацьованих газах. Доведено принципову можливість створення автомобільного транспорту, що працює на газовому паливі і відповідає вимогам Каліфорнійської програми для двигунів з низькою (LEV – Low Emission Vehicle), ультранизькою (ULEV) і нульовою (ZEV) емісією токсичних речовин з відпрацьованими газами [5–7].

Світова рада з енергії визначила природний газ до 2020 р. оптимальним альтернативним моторним паливом як за витратами на переобладнання автомобіля, так і за запасами цієї сировини, якщо його вивільнити з виробництва електро- і теплоенергії після заміни на вугілля, енергію атома, гідроенергію та ін. [8].

Аналіз досліджень

Проведений аналіз основних фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей, газорідних палив дозволив об'єктивно оцінити можливості їх використання в двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ).

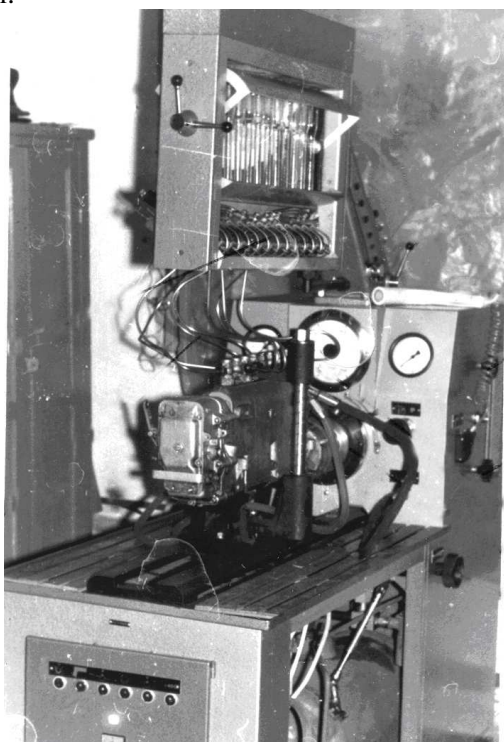
На підставі цього аналізу були вибрані фізико-хімічні і експлуатаційні властивості, показники яких значною мірою залежать від вмісту газів у моторному паливі:

- розчинність вуглеводневих газів у моторних паливах;
- густину;
- в'язкість;
- поверхневий натяг;
- фізичну стабільність;
- протизносні властивості;
- інтенсивність ерозії кавітації;
- корозійну активність;
- випаровуваність і сумішоутворюваність;
- низькотемпературні властивості.

Постановка завдання

Пропоноване використання газорідних палив на основі рідкого вуглеводневого палива з розчинним газом потрібно обґрунтувати вивченням питань кількісного складу газорідної суміші, кінетики газонасичення і газовиділення, які відбуватимуться в паливних баках і системах подачі таких палив у ДВЗ.

У зв'язку з цим був розроблений прилад (див. рисунок) і відпрацьовано методику визначення розчинності вуглеводневого газу в рідинах з одночасним визначенням об'ємного розширення рідини під час розчинення, зміну її густини і в'язкості.



Установка дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей газорідних палив

Суть методу полягає в тому, що в його основу покладено волюметричні, дилатометричні і хроматографічні методи. Їх взаємне використання дозволяє уникнути недоліків, властивих кожному методу окремо. Прилад дозволяє досліджувати розчинність газу в рідині в діапазоні температур 223...373 К і тиску 0...25 МПа.

Методика дослідження газорідних палив

В основу методу визначення поверхневого натягу покладено диференціальний метод двох капілярів, допрацьований для проведення аналізів при насиченні газами в діапазоні 0,1...20 МПа.

У герметичній камері розміщено два скляні капіляри молібденового сплаву. На точність результатів істотно впливає неоднорідність перетину на робочих ділянках капілярів. У зв'язку з цим капіляри піддавалися спеціальному калібруванню.

Середньоквадратичне відхилення не перевищувало 0,10 %.

У конструкції камери передбачено можливість через газову систему вводити газ, розчиняти його в рідині і продувати капіляри цим же газом.

Перед заповненням камери рідиною капіляри ретельно промивають розчином хромпіку, дистильованою водою і етиловим спиртом, висушують за температури 90 °С 1 год.

Тарирувальну рідину (200 мл гексану марки "ХЧ") заливають у камеру. Камера складальна. При цьому крани відкриті, а газова система від'єднана від камери.

Камеру поміщають у водяний термостат. Температура досліджуваної рідини контролюється термопарою. Через 20 хв після встановлення в камері температури 293К вона нахилиється на 20°...25° і повертається у вертикальне положення. Через 1 хв за допомогою катетометра змінюється різниця рівнів рідини у капілярах. Виконують по 10 вимірювань на кожен градуйовану рідину. Градуйовану константу приладу обчислюють за формулою

$$C = \frac{\sigma_{г.р}}{(\rho_{г.р} - \rho'_{г.р})H},$$

де $\sigma_{г.р}$ – коефіцієнт поверхневого натягу градуйованої рідини, н/м;

$\rho_{г.р}$ – щільність градуйованої рідини, кг/м³;

$\rho'_{г.р}$ – густина пари градуйованої рідини при 293 К, кг/м³.

Методика проведення експерименту на товарних нафтопродуктах така сама, як і для тарування приладу.

Коефіцієнт поверхневого натягу газонасичених палив розраховують за формулою

$$y = (\rho - \rho')H,$$

де

ρ – густина досліджуваної рідини;

ρ' – густина пари рідини і газу;

H – різниця рівнів у капілярних трубках.

Фізична стабільність газорідних палив – здатність зберігати однофазний стан у процесі зберігання і вироблення з паливного бака, а також під час проходження по трубопроводах і агрегатах паливної системи.

Фізичну стабільність газорідних палив оцінювали за часом виділення газового компонента із суміші.

Експерименти проводили в скляній посудині, обладнаній штуцерами заправлення і зв'язку з атмосферою через отвори, що калібруються. Заправляли від стандартного балона зі зрідженим пропан-бутаном.

Після заправлення заданою кількістю пропан-бутану в посудину за допомогою шприця додавали товарне паливо і ретельно перемішували.

Зміну загального об'єму рідини визначали візуально по розмітці на стінці посудини, а виділення газу з рідини заміряли ваговим методом.

Одним із чинників, що визначає надійність і довговічність елементів паливних і гідравлічних систем, є запобігання їх ерозійним руйнуванням. Боротьбу з цим видом гідродинамічної дії потоку на агрегати систем ведуть декількома методами:

- вибором ерозійно стійких матеріалів;
- оптимізацією режимів руху рідин;
- визначенням необхідних геометричних параметрів окремих елементів гідросистеми.

У зв'язку з перспективою застосування альтернативних газорідних палив становить інтерес отримання даних про ступінь ерозійної дії кавітації на матеріали агрегатів паливних систем.

Були проведені дослідження ступеня впливу насичення палив різними газами на інтенсивність ерозійного руйнування.

Ступінь ерозійної дії оцінюється за відошенням маси зразків з алюмінієвого сплаву Д16АТВ. Втрату маси визначали як середнє значення від зважування на аналітичних вагах АДВ-200 з ціною поділок 0,1 мг трьох зразків, відпрацьованих в однакових умовах.

В умовах експерименту варіювали тільки значення концентрації газу.

Решту параметрів фіксували:

- форма дроселя кавітації – конфузор з діаметром горловини $d_r = 1,5$ мм;
- відстань від торця дроселя до зразка 5 мм;
- тиск на вході в кавітатор $P_{вх} = 15$ МПа;
- температура робочої рідини $T = 303$ К;
- час експозиції 15 хв.

Одночасно з дослідженням ерозійної дії кавітації проводили осцилографування високочастотних пульсацій тиску, що генерувалися при цьому. Це дозволило визначити залежність між масою та інтенсивністю гідродинамічної дії кавітації.

Корозійна активність нафтових палив залежить головним чином від вмісту і типу вуглецевмісних

домішок, а також від наявності в паливі води і розчиненого кисню повітря. Швидкість корозії визначають внутрішніми і зовнішніми чинниками.

Внутрішні чинники – це стан поверхні, хімічний склад і структура матеріалу.

Зовнішні чинники, що впливають на швидкість корозії, визначаються природою і властивостями середовища та її параметрами (температурою, тиском, вологістю та ін.).

Корозійні властивості газорідних палив визначали за спеціально розробленою методикою, оскільки паливо міститься в замкнутому об'ємі під тиском.

Установка для визначення корозійних властивостей складається з набору герметичних камер.

На камері встановлено манометр і замковий кран, усередині камери міститься паливо з розчиненим газом.

Зразки в камері встановлюються в рідкій і газовій фазах. Співвідношення рідкої і газової фаз становить 1:1.

Для порівняння зразки матеріалів, узятих для випробувань, були поміщені в різні камери, у товарне паливо і надпаливний простір.

Як зразки були вибрані матеріали, що використовуються в паливній системі у двигуні автомобілів:

- сталь 45;
- бронза БрА10;
- мідь;
- силумін.

Перед поміщенням у камеру зразки зважили.

Камери зі зразками перебували в термобарокамері за температури 20 °С протягом одного місяця. Потім камери розкрили і зразки зважили.

У процесі досліджень з'ясовано, що корозія зразків, поміщених у камери з товарним паливом, більша, ніж у камерах з газорідним паливом.

Причому в середовищі палива, насиченому пропан-бутаном, корозія зразків менша, ніж в середовищі палива з розчиненим метаном.

Одним із найважливіших експлуатаційних показників палив для газотурбінних і поршневих двигунів є оптимальна випаровуваність [9]. Така ж вимога висувається до впроваджуваних в експлуатацію газорідних палив, які є молекулярними розчинами вуглеводневих газів $C_1 - C_4$ у легких рідких вуглеводнях. Випаровуваність палива значною мірою залежить від площі вільної поверхні частинок, що розпорошуються, і збільшується зі зменшенням їх розмірів.

Для визначення впливу газовмісту на тонкість розпорошення палива використаний оптичний метод, якому притаманні такі переваги:

- відсутність збурень в досліджуваному середовищі;
- мала інерційність оптичних вимірювань ($10^{-7} \dots 10^{-9}$);
- висока просторова роздільна здатність;
- висока інформаційність.

Це дозволяє застосувати його для визначення параметрів дисперсної фази. Одним із таких параметрів, що досить повно характеризують розпорошення рідини, є деякий середній діаметр, визначуваний за формулою

$$d_{pq}^{p-q} = \frac{\int_0^{\infty} f(dt) d_{\text{пот}}^p dd_{\text{пот}}}{\int_0^{\infty} f(dt) d_{\text{пот}}^q dd_{\text{пот}}},$$

де

$d_{\text{пот}}$ – поточне значення діаметра;

p, q – цілі.

Середній діаметр частинок вимірювали безконтактним лазерним методом малих кутів, запропонованим Шифріним і Доббінсом.

Метод ґрунтується на явищі розсіювання плоскої монохроматичної світлової хвилі частинками рідини і зводиться до аналізу індикатриси розсіювання. Нормовані індикатриси розсіювання залежно від аргументу X афінно подібні:

$$X = \frac{\pi d_{pq}}{\lambda},$$

де

d_{pq} – середній діаметр;

λ – довжина хвилі світла.

Для $p = 3$ і $q = 2$ індикатриси розсіювання, побудовані залежно від X , збігаються в широкому діапазоні полідисперсних частинок. Це дозволило Лепешинському розробити спосіб нормування кривих щодо певного поточного значення індикатриси. Застосування способу дає змогу зі співвідношення

$$d_{3,2} = \frac{\lambda x_i}{\pi \beta_i},$$

де β – кутова координата, визначити середній діаметр частинок.

Дослідження проводилося на відстані 60 мм від зрізу форсунки діаметром 0,3 мм.

У результаті оброблення експериментальних індикатрис за описаним методом можна визначити параметри чистого палива і палива з розчиненим метаном, що розпилюються в однакових умовах. Низькотемпературні властивості палив характеризуються комплексом фізико-хімічних явищ, що виникають у них за температур, нижчих за нульові значення. За низьких температур утворюються нерозчинні осади органічної природи (не пов'язані з наявністю води), що негативно впливають на роботу паливно-регулювальної апаратури і відповідно на надійність.

Основні причини виникнення низькотемпературних осадів – різке зменшення розчинності в паливах деяких компонентів зі зниженням температури і фазові переходи.

Розчинність окремих вуглеводнів у паливах і температура випадання твердих вуглеводнів у вигляді кристалів залежать від їх будови, концентрації і складу палива.

Найвищі температури кристалізації мають вуглеводні з прямим, нерозгалуженим алкановим ланцюгом, моноциклічні нафтенові і ароматичні вуглеводні з довгими бічними ланцюгами нормальної будови [10]. Є ряд способів поліпшення низькотемпературних властивостей палив у процесі їх виробництва.

Було досліджено вплив газовмісту на температуру застигання індивідуальних вуглеводневих рідин і зразків дизельних палив.

Об'єктами досліджень були хімічно чисті вуглеводні – пентадекан, параксиллол, циклогексан і два зразки товарного дизельного палива марки «Л» з різною температурою застигання, а також газоподібні вуглеводні – метан і пропан з об'ємним вмістом основного газу до 98 %.

Заздалегідь зневоднений і дегазований зразок рідини заливали в камеру високого тиску з прозорими вставками, забезпечену системою для насичення газом. Камеру охолоджували в постійному рівномірному температурному полі з постійною швидкістю і за відомою методикою визначали температуру кристалізації (для дизельних палив – температуру початку кристалізації) чистого розчинника. Наступну пробу чистого розчинника насичували газом до потрібної концентрації і визначали температуру початку кристалізації розчину.

Висновки

1. Розглянуто основні види газоподібних палив, що застосовують в сучасній промисловості.
2. Установлено, що одним із найбільш пріоритетних напрямів є застосування зріджених природних газів як домішки до автомобільних бензинів, що поліпшує основні експлуатаційні властивості палива та підвищує детонаційну стійкість. Це дасть змогу виробнику не тільки зменшити вміст антидетонаційних присадок, або і зовсім відмовитися від них, що поліпшить екологічні параметри такого палива, але і бути конкурентоспроможним навіть на європейському ринку.
3. Визначено основні напрями застосування газорідного палива та можливості його використання в сучасній промисловості України.
4. Досліджено основні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості газорідних палив та порівняно їх з іншими альтернативними джерелами паливної енергетики.
5. Дослідивши всебічність використання газорідних палив, можна зробити висновок про доцільність більш широкого застосування такої технології в Україні, що може дати додатковий поштовх для економічного зростання.

Література

1. *Лапидус А.Л.* Природный газ как моторное топливо / А.Л. Лапидус, И.Ф. Крылов, Б.П. Тонконогов // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 3. – С. 3–8.
2. *Бойченко С.В.* Моторные топлива и масла для современной техники: монография / С.В. Бойченко, С.В. Иванов, В.Г. Бурлака. – К.: НАУ, 2005. – 216 с.
3. *Бойченко С.В.* Рациональное использование углеводородных палив: моногр. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.
4. *Бойченко С.В.* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости и присадки: конспект лекций. – К.: КМУГА, 1999. – 104 с.
5. *Гуреев А.А.* Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 368 с.
6. *Кириллов Н.Г.* Альтернативные энергоносители на основе газовых технологий: СУГ, СПГ, СЖТ, топливные элементы, ДМЭ, биогаз / Н.Г. Кириллов // Материалы конф. «Опыт и проблемы использования природного газа в качестве моторного топлива». 27-28 сент. 2005 г. – М., МВК «Сокольники». – С. 15–16.
7. *Кириллов Н. Г.* Новые российские технологии по сжижению природного газа на основе криогенных машин Вюлемье-Такониса / Н.Г. Кириллов // Холодильный Бизнес. – 2003. – № 12. – С. 4–6.
8. *Кириллов Н. Г.* Сжиженный природный газ как топливо для автотранспорта России / Н.Г. Кириллов // Энергетика и промышленность России. – 2003. – № 1. – С. 3–4.
9. *Кириллов Н.Г.* Эффективность применения стирлинг-технологий при хранении нефти и нефтепродуктов / Н.Г. Кириллов // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 1. – С. 5–7.
10. *Новотельнов В. Н.* Криогенные машины: учеб. для вузов по спец. «Техника и физика низких температур» / В.Н. Новотельнов, А. Д. Суслов, В.Б. Полтараус. – С.Пб.: Политехника, 1991. – 335 с.

Стаття надійшла до редакції 11.12.08.