



22-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos
TRANSPORTO INŽINERIJA IR VADYBA,
vykusios 2019 m. lapkričio 22-23 d. Vilniuje, straipsnių rinkinys

Proceedings of the 22th Conference for Junior Researchers 'Science – Future of Lithuania'
TRANSPORT ENGINEERING AND MANAGEMENT, 22-23 November 2019, Vilnius, Lithuania

Сборник статей 22-й конференции молодых ученых «Наука – будущее Литвы»
ИНЖЕНЕРИЯ ТРАНСПОРТА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕВОЗОК, 22-23 ноябрь 2019 г., Вильнюс, Литва

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭТАНОЛ-СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Богачёв Алексей¹, Березницкий Ярослав², Гайдай Ольга³,
Пилявский Владимир⁴, Полункин Евгений⁵

¹Национальный авиационный университет, Киев, Украина

²Национальный университет «Киево-Могилянская академия»

³Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины

E-mail: ¹toshualex@gmail.com, ²yaroslavberezniyskiy@gmail.com, ³gaidaj@ukr.net,

⁴pilvs@ukr.net ⁵polunkin@i.ua

Аннотация. Данная работа посвящена созданию новых высокоэффективных топлив с улучшенными физико-химическими, химмотологическими и экологическими свойствами. Показано, что для улучшения перечисленных характеристик этанольного топлива достаточно введения в него низких концентраций (10^{-3} – 10^{-2} %, мас.) синтезированных галогенированных углеродных наночастиц.

Ключевые слова: этанольное топливо, наноразмерная сфероидальная углеродная присадка, физико-химические, химмотологические и экологические свойства топлив.

Введение

Принятие концепции разумного использования природных ресурсов на планете приводит к необходимости максимального ограничения в использовании в качестве топлива подземных залежей углеводородных соединений. Это связано с тем, что сжигание углеродсодержащих соединений приводит к значительному увеличению углекислого газа в атмосфере, нарушению теплового баланса на планете, возникновению «парникового эффекта» и изменениям климатических условий. Согласно программам «UNIDO», принятым UNESCO и утвержденным ООН, увеличение использования в качестве топлива и сырьевых ресурсов возобновляемой биомассы с разработкой новых технологий их использования может кардинально изменить сложившуюся ситуацию и избежать катастрофических последствий, вызванных традиционными технологиями. Автомобильный транспорт занимает одно из лидирующих мест по загрязнению атмосферы выбросами парниковых газов и токсичных веществ, составляя 17% от общих выбросов. Во всем мире законы об охране окружающей среды предусматривают переход на экологически чистые автотранспортные средства,

для эксплуатации которых необходимы соответствующие топлива.

Перспективы применения этанола в качестве топлива

Сегодня во всех развитых странах оксигенаты рассматриваются как основная альтернатива металлоорганическим антидетонаторам и высокооктановым ароматическим компонентам бензинов. Известно, что при оксигенировании бензинов путем смешивания их с кислородсодержащими углеводородами, снижается содержание в выхлопных газах двигателей оксида углерода и оксидов азота (Гайдай 2016). Важнейшими эксплуатационными характеристиками моторных топлив являются их теплотворная способность, полнота сгорания в двигателях, стабильность при хранении и транспортировке (антиокислительные свойства) и смазочные свойства (Карусуз *et al.* 2015).

Если рассматривать этанол с позиции требований, предъявляемых к автомобильному топливу, то можно констатировать его пригодность для этого; в частности этиловый спирт однородный, имеет постоянную температуру кипения, имеет высокую антидетонационную устойчивость и достаточно высокую

теплотворную способность. При этом этиловый спирт экологически чистый, обеспечивает полноту сгорания и не образует токсичных продуктов сгорания (Elfaska-khan 2018). Однако, этанол в бензинах понижает противоизносные свойства топлив. Ранее было установлено, что стандартные противоизносные присадки (диалкил-дитиофосфаты цинка) необходимо вводить в значительных количества (до 1%) для достижения необходимого эффекта в биобензинах (Заславский 1978.). Также ранее был обнаружен эффект значительного повышения противоизносных свойств биобензинов за счет введения наноразмерных экзо модифицированных производных фуллеренов. Однако, в связи с высокой их стоимостью, использование в био бензинах этих присадок экономически не целесообразно (Ковтун 2007).

По результатам наших исследований установлено, что синтезированные нами наноразмерные углеродные кластеры CNOs-Hal имеют определенное сходство с химическими свойствами наиболее хорошо изученных углеродных наночастиц – фуллеренов и в то же время обладают гораздо лучшими эксплуатационными и физико-химическими характеристиками, а также на порядок дешевле аналога (Пилявский 2012).

Цель данной работы показать возможность использования наноразмерных сфероидальных углеродных кластеров в качестве присадки для улучшения эксплуатационных свойств этанольных моторных топлив.

До последнего времени смесевые спиртосодержащие топлива не были конкурентами чистых нефтяных моторных топлив в связи с недостатками, среди которых - неудовлетворительные пусковые, антикоррозионные, смазочные свойства, а также меньшая теплотворная способность относительно нефтяных топлив, что вызывает увеличение расхода топлива. Преодоление упомянутых недостатков и создание топлива, соответствующего требованиям современных стандартов, является актуальной задачей.

Методика проведения эксперимента

Эксплуатационные характеристики моторных топлив определялись в соответствии с ГОСТ 7687: 2015 "Бензины автомобильные Евро. Технические условия".

Исследование влияния наноуглеродных соединений на динамическую прочность маловязких полярных и неполярных жидкостей проводили по методике ASTM D2783 на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) по показателю критической нагрузки.

Стендовые испытания ресурса топливных насосов автомобилей при работе их с различными топливами проводили в специально созданном термостатированном стенде в течение 80 ч., что эквивалентно пробегу автомобиля 8000 км со скоростью 100 км/ч. Состояние изношенности поверхностей трения топливных насосов после работы в различных по составу автомобильных бензинах контролировали по анализу профилограмм и микропрофилограмм рабочих стальных валов и бронзовых втулок насосов. Профилограммы были сняты с помощью лазерного сканирующего

дифференциально-фазового профилограф-профилометра.

Сравнительные испытания противоизносных свойств топлив проводили по методике НАУ: «Определение противоизносных и антифрикционных свойств на приборе трения АСК-01 » (Утверждено УкрНДНЦ химмотологии и сертификации ГСМ и ТР, действует с 01.12.2011г.) (Стельмах 2012; Кияшко et al. 2007).

Для определения полноты сгорания топлива и суммарного воздействия присадки на основе сфероидальных углеродных наночастиц в топливах на дальность пробега автомобилей нами проведены сравнительные ходовые испытания товарного автомобильного бензина А-92 (базовое топливо «АвтоАЗ»), базового смесового топлива Е-85 и смесового топлива с присадкой Е-85 * на полигоне Запорожского автомобильного завода («АвтоАЗ») при одинаковых условиях с измерением дальности пробега автомобиля.

Давление насыщенных паров измеряли согласно ГОСТ 1756 в приборе типа Рейда. Исследования проводились фундаментального топлива Е-85 и топлива с присадкой Е-85* во времени.

Химический состав, размер и структуры углеродных сфероидальных наночастиц подтверждено элементным анализом: растровой электронной микроскопии (РЭМ), трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), Рентгенофазного анализа. А так же данными ИК и РАМН спектроскопии.

Результаты и обсуждение

По результатам АСМ, размер отдельных частиц для очищенного исходного материала соответствует диапазону 12,5 - 45,6 нм. (Hong 2018), степень упорядоченности и однородности их структуры оценивали методами рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) (Рис. 1) и рентгенофазового анализа (РФА).

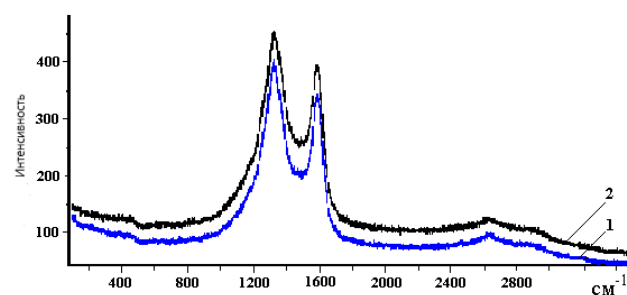


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния очищенного исходного (1) и галогенированных (2) наноуглеродного материала.

В КР-спектрах комби национного рассеяния обоих исследуемых образцов присутствуют две интенсивные линии, характерные для фуллереноподобных материалов: 1326 см-1 и 1590 см-1 для выходного наноуглеродного материала и 1327 см-1 и 1580 см-1 для галогенированного. Для галогенированных образцов, как и для исходных, это соотношение составляет

1\2, что подтверждает сохранение внутренней структуры углеродного кластера. Имеющаяся в обоих спектрах комбинационного рассеяния полоса 2630 см⁻¹ характерна для "идеальных" вложенных друг в друга углеродных сферических оболочек. Согласно полученным результатам рентгенофазового анализа, межплоскостное расстояние d между такими углеродными слоями составляет - $3,5727 \pm 0,015 \text{ \AA}$, что, по литературным данным, (Сікорського 2016) соответствует углеродным лукообразным структурам CNOs (onion-like structures, в русской литературе – УЛС).

Оценку скорости износа топливных насосов определяли по изменению рабочего давления на выходе топливного насоса в зависимости от времени испытаний.

Стендовыми испытаниями установлено, что при работе со смесевым этанольным топливом с добавлением присадки CNOs-Hal (Рис. 2, кривая 1) износ топливного насоса меньше, чем износ его при работе с высокооктановым нефтяным бензином А-95 (Рис. 2, кривая 2), а также со смесевым этанольным топливом без добавления присадки (Рис. 2, кривая 3).

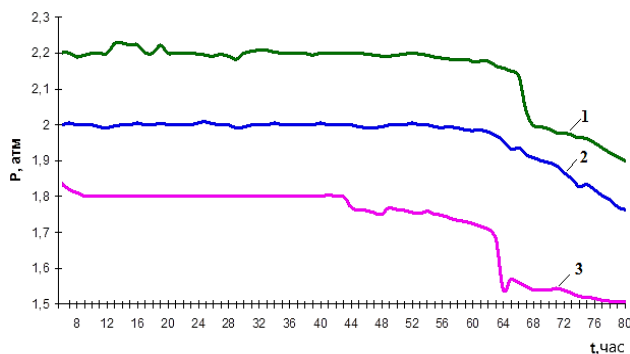


Рис. 2. Динамика изменения рабочего давления топливного насоса при работе на различных топливах: 1 – E-85*; 2 – А-95; 3 – E-85.

Влияние галогенированных сфероидальных углеродных наночастиц на противоизносные свойства этанольных моторных топлив оценивали по показателю несущей способности смазочного слоя в условиях трения скольжения. На Рис. 3 показана зависимость интенсивности износа образцов во времени при трении скольжения в среде с различными опытными образцами топлив.

Проведенные сравнительные испытания показали, что противоизносные свойства топлива E-85* лучше противоизносные свойства базового топлива E-85.

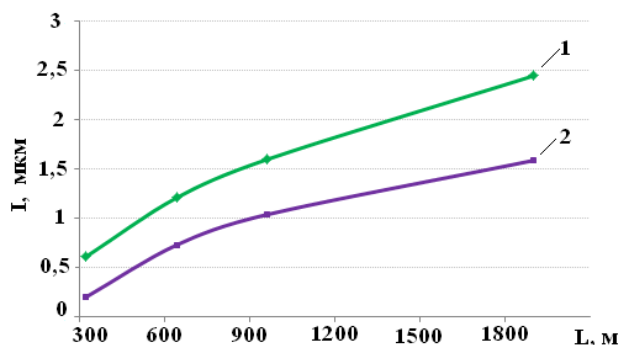


Рис. 3. Зависимость интенсивности износа образцов во времени при трении скольжения в масляной среде с различными образцами топлив: 1 – E-85, 2 – E-85*.

Результаты испытаний свойств опытных образцов топлив на критическую нагрузку к задиру приведены на Рис. 4. Выявлено, что добавление 0,01%, масс. присадки сфероидальных углеродных наночастиц к этанолу позволяет увеличить его несущую способность в 1,5 раза.

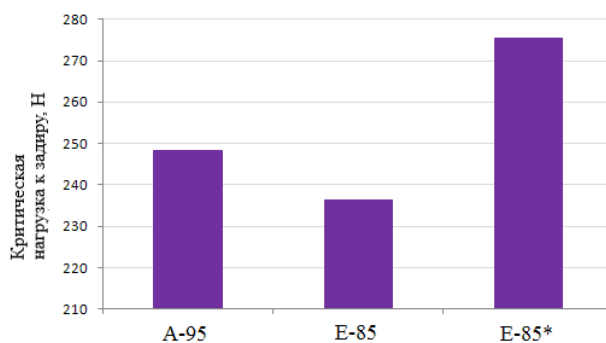


Рис. 4. значение критической нагрузки до задира опытных образцов топлива.

Как видно из рис. 4 эффективность экспериментально установленного значения критического осевой нагрузки к задиру топлива уменьшается в ряду: E-85* - А-95 - E-85.

Установленный ряд снижения противоизносных свойств по показателю износа во времени и по показателю критической осевой нагрузки к задиру подтверждает высокие противоизносные свойства разработанных этанольных топлив с присадкой сфероидальных углеродных наночастиц по сравнению с базовым топливом E-85. Было проведено исследование давление насыщенных паров смесевых этанольных топлив с добавлением присадки на основе CNOs-Hal.

Установлено что существенный (почти в два раза) рост значения ДНП топлива наблюдается при добавлении в состав смесевое этанольного топлива E-85 галогенированных нанокластеров углерода в концентрации 0,01%, масс., причем эта характеристика остается стабильной на протяжении 6 месяцев Рис 5.

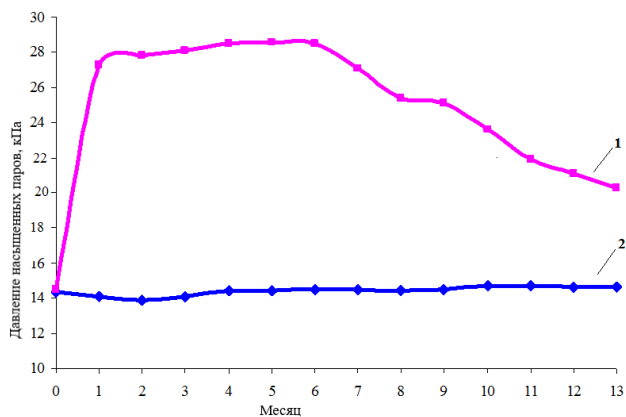


Рис. 5. Изменение значения давления насыщенных паров смешанного этанольного топлива в зависимости от времени: 1 - E-85* (E-85 + 0,01%, мас. CNOs-Brn) 2 - E-85.

Данные сравнительных ходовых испытаний на заводе «АвтоЗАЗ» для различных топлив приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты сравнительных ходовых испытаний.

№	Образец топлива	Крутящий момент, Мк, Н·м (3000 об/мин.)	Пробег на 1л топлива, км	Затраты топлива, л/100 км	Избыточные расходы этанольного топлива, %	
					л	%
1	E-85*	95	16	6,2	0,3	5,1
2	E-85	93	14	7,1	1,2	20,3
3	A-92 («АвтоЗАЗ»)	92	17	5,9	-	-

Из приведенных данных видно, что дальность пробега автомобиля выше, а расходы смешанного этанольного топлива ниже при наличии в нем присадки сфероидальных углеродных кластеров и отличаются от результатов сравнения расхода различных этанольных топлив с расходом бензина А-92. Расход смешанного этанольного топлива с добавлением присадки CNOs-Hal выше чем расход топлива А-92 на 5,1% выше, в то время как расход E-85 выше на 20,3% на ту же дистанцию. За счет введения присадки перерасход топлива E-85* уменьшился в 4 раза.

Стендовыми испытаниями на автомобильном двигателе MeM3 - 307.1 исследованы эксплуатационные и экологические показатели смешанного топлива E-85 с галогенированными сфероидальными углеродными нанокластерами по сравнению с бензином А-95.

Эксперимент осуществляли на двигателе MeM3-307.1 с распределенным впрыском топлива и электронным блоком управления Mikas 7.6 с регулировкой угла опережения зажигания и продолжительности впрыска топлива без адаптации и с адаптацией двигателя для работы на этанольном топливе.

Энерго-экологические показатели двигателю MeM3-307.1 при работе на разных топливах в экономичном режиме ($n = 2800$ мин-1) представлены на Рис. 6 и на Рис. 7.

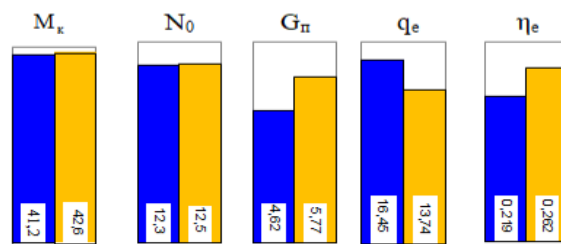


Рис. 6. Энергетические характеристики двигателю MeM3 - 307.1 при работе на различных топливах: ■ – бензин А-95; ■ – смешанное этанольное топливо E-85* с галогенированными нанокarbonовыми присадками (0,01 % масс.); M_k – максимальный крутящий момент, кН·м; N_0 – эффективная мощность, кВт; G_n – расход топлива, кг/ч; q_e – показатель удельного расхода теплоты, МДж/(кВт·ч).

Установлено, что для разработанных композиций значение максимального крутящего момента двигателя увеличивается на 4%, значение эффективного коэффициента полезного действия - на 20%, а показатель удельного эффективного расхода теплоты уменьшается на 17%.

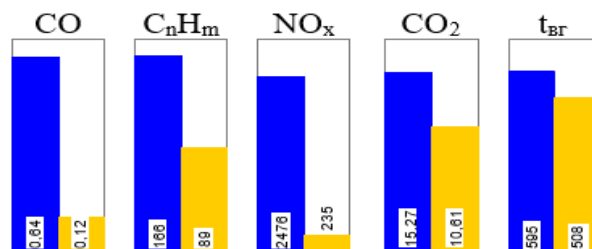


Рис. 7. Экологические характеристики двигателя MeM3 - 307.1 при работе на различных топливах: ■ - бензин А-95; ■ - смешанное этанольное топливо E-85 с галогенированными нанокarbonовыми присадками (0,01 % масс.); CO, % масс; C_nH_m , млн-1; NO_x , млн-1; CO_2 ,%; t_{BG} (отработанных газов),°C.

При работе двигателя на разработанном топливе уменьшаются: количество выбросов монооксида углерода в 5 раз, выбросов несгоревших углеводородов - в 2 раза, выбросов оксидов азота - в 10 раз по сравнению с работой на товарном автомобильном бензине А-95.

Выводы

1. Разработано новое смешанное этанолсодержащее топливо, с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками по сравнению с товарным этанольным топливом E-85. За счет введения сферических углеродных нанокластеров мы можем сопоставить его с нефтяным топливом и использовать в качестве альтернативной замены нефтяному топливу.
2. Показано, что добавление в состав этанольного топлива углеродных сферических наноразмеров повышает противоизносные свойства, снижает расход топлива, уменьшает выбросы токсичных компонентов в отработанных газах двигателей.

Литература

- Гайдай, О.О. 2016. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів / О.О. Гайдай, В.С. Пилявський, Є.В. Полункін. // Наукоємні технології. — №1. — С.3-8.
- Kapusuz, M. 2015. Research of performance on a spark ignition engine fueled by alcohol–gasoline blends using artificial neural networks / M. Kapusuz, H. Ozcan, J. Yamin. // Appl Thermal Eng. №91. С. 252–534.
- Elfasakhany, A. 2018. Exhaust emissions and performance of ternary isobutanol–bio-methanol–gasoline and n-butanol–bio-ethanol–gasoline fuel blends in spark-ignition engines: assessment and comparison / Ashraf Elfasakhany. // Energy. – 2018. doi: 10.1016/j.energy.2018.05.120
- Пат. 23255 U, МПК С10N 10/00. Фуллерен C60 – антиокислительная присадка для смазочных масел [Текст]. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Жила Р.С., и др. – заяв. U200700968, опубл. 10.05.2007, Бюл. №6, 5с.
- Заславский, Ю.С. 1978. *Механизм действия противоизносных присадок к маслам* / Ю.С. Заславский, Р.Н. Заславский. М.: Химия. 224 с.
- Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов / [Е.В. Полункин, Т.М. Каменева, В.С. Пилявский, и др.] // Катализ и нефтехимия, 2012. - №20. – с. 70-74.
- Стельмах, А.У. 2012. Адгезивно-деформационные и динамические процессы в граничных слоях. Сообщение I. Закономерности процесса изнашивания при трении в условиях граничной смазки / А.У. Стельмах // Проблемы трибологии. – Хмельницький: ХНУ. №1. С. 106–112.
- Стельмах, А.У. 2006. Способ определения противоизносных и (или) антифрикционных свойств трибосистемы с одним линейным контактом постоянной протяженности и устройство для его осуществления / [Кияшко С.Н., Стельмах А.У., Костюник Р.Е. и др.] // Патент РФ на изобретение № 2279660.
- Способ дифференциально-фазовой профилометрии и/или профилографии и устройство для его реализации / Кияшко С.Н., Смирнов Е.Н., Стельмах А.У. и др.// Патент на изобретение №2001116525. – 2001.
- ДСТУ 4277:2004 Норми і методи вимірювань місту оксиду вуглею та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі / К, 2004, 6с.
- Hong, N. H. 2018. Nano-sized Multifunctional Materials - 1st Edition. Synthesis, Properties and Applications / Nguyen Hoa Hong // Elsevier. — P. 289/ (<https://www.elsevier.com/books/nano-sized-multifunctionalmaterials/hoahong/978-0-12-813934-9>).
- Функционализация углеродных наноструктур кислородом и галогенами и изучение их свойств методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии / [Н. Е. Корниенко, А. Д. Рудь, К. А. Кирпач та ін.]. // КІІ ім. Ігоря Сікорського: Наноматеріали та нанотехнології. – 2016. – С. 391–394; [Електронний ресурс – <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/20397>]
- Haidai, O.; Pilyavskiy, V.; Shelud'ko, Ye.; Polunkin, Ye. 2016. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters / EUREKA: Physics and Engineering,– N.6. – P. 3-10, doi: <http://dx.doi.org/10.21303/2461-4262.2016.00213>