

КОРРОЗИЙНАЯ АГРЕССИВНОСТЬ ТОПЛИВО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ДВС**Шаргунова Т.М.****Научный руководитель – к.т.н., профессор Грушевский А.И.****Сибирский федеральный университет**

Элементарный состав топливо-воздушной смеси в цилиндрах ДВС зависит от компонентов, входящих в состав топлива, подаваемого через систему питания и воздуха в месте эксплуатации двигателя.

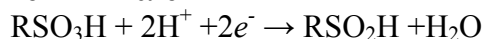
Влияние сернистых соединений, водорастворимых кислот и щелочей, а также органических кислот, содержащихся в топливе на коррозионный износ двигателей как бензиновых, так и дизельных довольно глубоко изучено и доказано исследованиями: Г.В. Акимова, Н.Д. Томашова, И.Л. Розенфельда, Тодта, Б.Б. Крумана, Е.С. Чуршукова, И.А.Рубинштейна, И.В. Рожкова, Е.П. Соболева, Н.П. Жука, А.М. Кулиева, А.А. Гуреева, В.Л. Лашхи, А.Б. Виппер и др.

При получении топлив из сернистых нефтей в бензиновых фракциях содержится 0,15 – 0,2% серы, в керосиновых доходит до 1,0%, в соляровых – до 2,0%.

Согласно ГОСТ 305-82 содержание сернистых соединений в дизельном топливе I вида (Л, З, А) – до 0,2 % (масс.), II вида Л, З – до 0,5 % (масс.), А – до 0,4% (масс.). По ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» содержание серы должно быть в пределах до 350 мг/кг – для I вида, до 50 мг/кг – для II вида, до 10 мг/кг – для III вида.

Активные сернистые соединения: S – элементарная сера, H₂S – сероводород и RSH – меркаптан вызывают коррозию металлов при непосредственном контакте. Не активные: RSR – сульфиды, RSSR – диосульфиды, RS_xR – полисульфиды при контакте с металлами коррозию не вызывают, но при сгорании топлива в ДВС образуют SO₂ и SO₃, эти газы в присутствии паров H₂O образуют H₂SO₃ и H₂SO₄. Соединения H₂SO₃ и H₂SO₄ по стенкам цилиндров стекают в картер ДВС и там совместно с продуктами окисления масла образуют сульфокислоты.

Сульфокислоты принимают непосредственное участие в развитии электрохимической коррозии, выступая в роли эффективного катодного деполяризатора. Восстановление сульфокислот на катодных участках может происходить по двум направлениям: восстановление до сульфидных кислот



и восстановление с разрывом C—S-связей и появлением в электролите сульфит-ионов:



Эти реакции характерны для всех случаев, когда нефтепродукты содержат сернистые соединения, окисляющиеся до сульфокислот.

Для защиты от коррозии цилиндра, поршня и поршневых колец, изготовленных из сплавов на основе Fe, которые действуют как во время работы, так и во время стоянки применяются щелочные нейтрализующие присадки. Одновременно они снижают накопление в масле кислот, вызывающих коррозию деталей, выполненных из сплавов цветных металлов (вкладыши подшипников коленчатого вала, втулки распредвала, верхней головки шатуна и др.). Эти присадки представляют собой металлоорганические соединения, к антикоррозионным они не относятся.

Для защиты деталей, выполненных из цветных металлов, применяют антикоррозионные присадки, механизм действия которых связан с несколькими эффектами. Они образуют на поверхности металла пленку сульфида или фосфида, которая не разрушается под действием механической нагрузки и не растворяется в агрессивных кислотах и

продуктах старения масла. Эти пленки, кроме защиты от коррозии, дезактивируют металл как катализатор окисления масла. К таким присадкам относятся соединения, содержащие серу, диалкилдитиофосфаты цинка и др.

Утрата щелочного числа масла на 0,5 от исходной величины, приводит к потере его нейтрализующей способности и быстрому нарастанию концентрации кислот, продуктов старения, а также к разрушению защитных пленок.

Поэтому между количеством сернистых соединений в топливе, содержанием антикоррозийных присадок, щелочным числом масла и его ресурсом работы в двигателе должен соблюдаться некоторый баланс.

Однако этот баланс нарушается по причине все возрастающего содержания сернистых соединений в воздухе, который участвует в процессе сгорания топлива в ДВС.

Количество воздуха, необходимого для сгорания одной весовой или объемной единицы топлива, определяют из стехиометрической зависимости:

$$L_0 = \frac{8H + \frac{8}{3}C - O}{23,2},$$

где L_0 – теоретически необходимое количество воздуха для сгорания 1 кг топлива, кг; O – содержание кислорода в топливе, кг; H – содержание водорода в топливе, кг; C – содержание углерода в топливе, кг; 23,2 – процентное содержание кислорода в воздухе, %.

В реальных условиях обычно воздуха берется больше или меньше, чем необходимо теоретически. Для полного сгорания топлива в двигателе обычно воздуха требуется больше, чем определяется теоретически по расчету.

Количество воздуха, участвующего в сгорании топлива определяют через коэффициент избытка воздуха α , который определяется из выражения:

$$\alpha = \frac{L_{действ}}{L_0},$$

где $L_{действ}$ – действительное количество воздуха.

Дизельные ДВС работают на бедных горючих смесях при $\alpha > 1$, практически $\alpha = 1,2-2,2$ ед. Максимальные значения α соответствуют дизелям с турбонаддувом.

При $\alpha = 1$ на 1 кг топлива требуется 15 кг воздуха, т.е. при нормальных условиях 15 м³.

По данным экологической службы Красноярского края (Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае» в 2007 году) содержание сернистых соединений в воздухе в пересчете на диоксид серы SO₂ находится в следующих пределах (таблица 1).

Согласно литературных источников (Г.Е. Заикова, С.А. Маслова) в объеме общих выбросов диоксид серы SO₂ в США составляет 6,5 млн. т, начиная с 1900 г. по 1987 г. произошел рост с 2,5 млн. т до 6,5 млн.т. В отдельные годы выбросы в США по диоксиду серы SO₂ достигают 7 млн.т. Выбросы NO_x составляют 5,2 млн.т в год. Соединения С, Н, S и N природного и антропогенного происхождения в воздухе превращаются в стабильные долгоживущие соединения типа CO₂, SO₂ и др., которые при протекании жидкофазных процессов образуют кислоты, выпадающие из атмосферы в виде осадков.

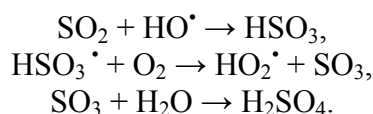


Таблица 1 – Характеристика загрязнения воздуха сернистыми соединениями на терри-

тории Красноярского края в 2007 году

Регион или город	Содержание сернистых соединений, мг/м ³	
	g _{ср}	g _м
Ачинск	0,007	0,054
Канск	0,003	0,018
Красноярск	0,006	0,214
Лесосибирск	0,005	0,009
Минусинск	0,013	0,089
Назарово	0,003	0,110
Норильск	0,197	0,5

g_{ср} – среднегодовая концентрация вещества, g_м – максимальное значение концентрации вещества

Твердые частицы сернистых соединений могут выпадать из атмосферы и в виде сухих осадков. Интенсивность сухих осадков гораздо меньше, чем мокрых, однако они выпадают постоянно в отличие от мокрых. Интенсивность их выпадения определяется следующей зависимостью:

$$v_0 = \frac{F}{C_n},$$

где v_0 – скорость выпадения осадков, мг/час; C_n – концентрация соединений в воздухе, мг/м³; F – скорость воздушного потока, м/сек.

Диоксид серы в воздухе может содержаться в виде газа, мелкодисперсных твердых частицах размером до 10 мкм и крупных частицах более 10 мкм.

Серосодержащие осадки и газы вызывают коррозию металлов. Совместное действие SO₂ и NO_x при 50% влажности атмосферы увеличивает скорость коррозии металлов в несколько раз. Попадая в цилиндры двигателя с воздухом, диоксид серы и окислы азота увеличивают суммарное содержание кислотообразующих веществ. В таблице 2 приведены значения содержания сернистых соединений в топливе (по ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия») и в воздухе при работе дизельного ДВС в условиях города Норильска, а также суммарное содержание этих соединений в топливоздушном смеси для коэффициентов избытка воздуха, характерных дизельному ДВС ЯМЗ-236. На рисунке 1 графически показаны эти зависимости, исходя из состава смеси согласно скоростной характеристике дизельного двигателя ЯМЗ-236.

На основании изложенного выше можно сделать выводы:

1) Действительное количество сернистых соединений, участвующих в образовании кислот, вызывающих коррозию деталей ДВС, зависит от их содержания не только в топливе, но и в воздухе.

2) При значительном содержании сернистых соединений в воздухе необходимо корректировать ресурс работы масла в ДВС, или применять масла с более эффективными свойствами против сернистой коррозии.

Таблица 2 – Содержание сернистых соединений в топливе (3 вид по ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия») и в воздухе при работе дизельного ДВС в условиях города Норильска.

Коэффициент избытка воздуха	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
Расход топлива, кг/ч	26	19	15	12,4	10,5	9,1	8,05	7,22	6,55	5,99
Содержание сернистых соединений в топливе, мг	260	190	150	124	105	91	80,5	72,2	65,5	59,9
Расход воздуха, кг/ч	558,87	544,54	537,37	533,07	526,62	521,61	519,1	517,31	516,23	515,02
Содержание сернистых соединений в воздухе, мг	279,43	272,27	268,68	266,53	263,31	260,81	259,55	258,65	258,11	257,51
Суммарное содержание сернистых соединений, мг	539,43	462,27	418,68	390,53	368,31	351,81	340,05	330,85	323,61	317,41

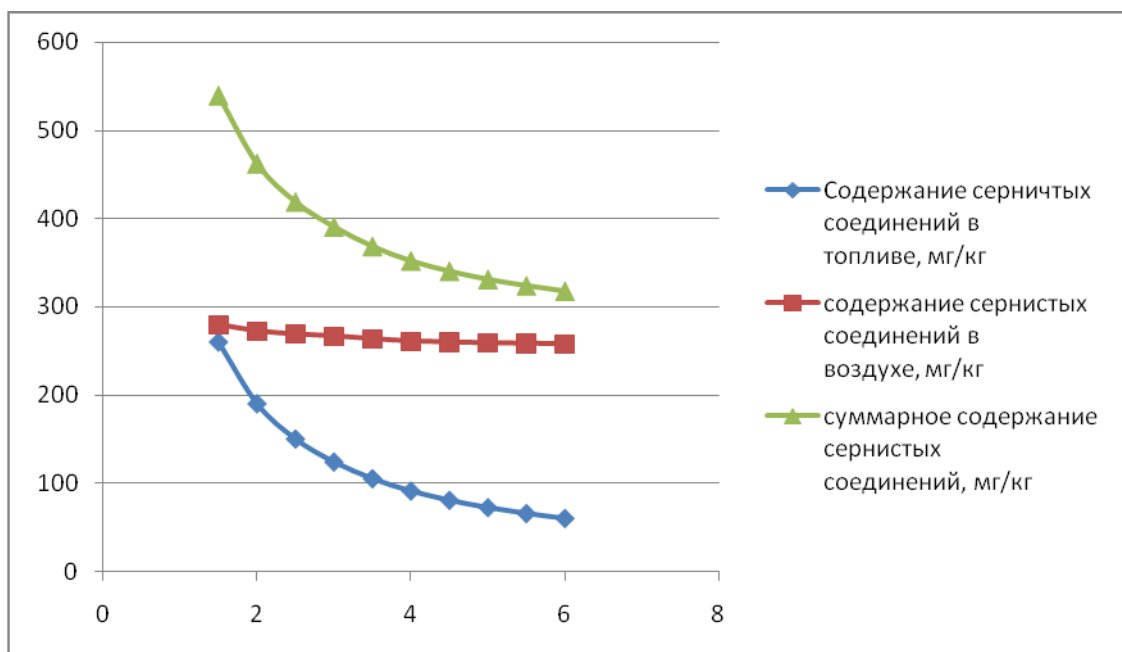


Рис. 1. График изменения содержания сернистых соединений в топливе (3 вид по ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия») и в воздухе воздухе при работе дизельного ДВС в условиях города Норильска