

УДК 622.75.001.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ БЕНЗОЭТАНОЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

В.Н. Бганцев, ст. научн. сотр., к.т.н.,
В.Н. Киреева, вед. инженер,
ИПМаш имени А.Н. Подгорного НАН Украины

Аннотация. С соблюдением основных положений ГОСТа на определение коррозионной активности бензинов получены результаты по данному показателю для бензоэтанолов различного состава с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: бензоэтанол, коррозионная активность, ингибиторы коррозии.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ БЕНЗОЕТАНОЛІВ РІЗНОГО СКЛАДУ, ЯКІ БУЛО ОДЕРЖАНО З ВИКОРИСТАННЯМ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

В.М. Бганцев, ст. наук. співр., к.т.н.,
В.М. Кіреєва, пров. інженер,
ІПМаш ім. А.М. Підгорного НАН України

Анотація. Із дотриманням основних положень ГОСТу на визначення корозійної активності бензинів одержано результати з цього показника для бензоетанолів різного складу з покращеними характеристиками.

Ключові слова: бензоетанол, корозійна активність, інгібітори корозії.

INVESTIGATION OF CORROSIVE ACTIVITY OF ETHANOL MIX OF VARIOUS COMPOSITION OBTAINED WITH NEW TECHNOLOGIES APPLICATION

V. Bgantsev, senior researcher, Candidate of Technical Science,
V. Kireyeva, engineer,
IPMash after A. Podgornogo NAS of Ukraine

Abstract. Subject to basic provisions of SS on determination of corrosive action of gasoline there have been obtained the results according to this indicator for benzoetanols of various compositions with improved properties.

Key words: benzoetanol, corrosivity, corrosion inhibitors.

Введение

Все виды топлив для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) постоянно или периодически контактируют с поверхностями деталей конструкций в процессе хранения, транспортирования и использования. Конструкции,

которые применяются в этих процессах: различного рода цистерны, хранилища, элементы топливных систем ДВС, изготавливаются из разнообразных материалов.

В большом количестве используются элементы из различных сталей, однако присут-

ствуют также изготовленные из латуни, бронзы, алюминиевых сплавов и др.

Под воздействием агрессивных компонентов, содержащихся в бензинах, при наличии в нем воды материалы могут подвергаться химической и электрохимической коррозии, что отрицательно сказывается на надежности конструкций. В настоящее время коррозионную активность бензинов оценивают такими показателями: кислотность, массовая доля серы, испытание на медной пластинке, содержание водорастворимых кислот и щелочей [1].

ГОСТ 18597-73 [2] предполагает коррозионные свойства авиационных и автомобильных бензинов оценивать по их воздействию на стальную пластинку. Однако, в связи с тем, что бензины более коррозионно активны по отношению к меди и ее сплавам, то испытания на медной пластинке [3] достаточно хорошо характеризуют активность бензинов по отношению к конструкциям, изготовленным из других материалов.

Анализ публикаций

В последнее время большой интерес проявляется к использованию в качестве добавок к бензинам кислородсодержащих соединений: эфиров, спиртов и их смесей. С одной стороны, они выступают в роли антидетонаторов, с другой – способствуют экономии топлива нефтяного происхождения. Однако наличие в бензине кислородсодержащих соединений приводит к изменению коррозионной активности композитного топлива и требует проведения соответствующих исследований для выработки необходимых мероприятий. Коррозионная активность бензоэтанолов дополнительно усиливается за счет присутствия в бензинах, находящихся в цистернах для хранения, растворенной и подтоварной воды [4]. Присутствие в спиртах полярной гидроксильной группы делает их более химически активными, чем эфиры и традиционные виды топлив. К примеру, этанол даже при малом содержании воды приобретает высокую электропроводность, что способствует протеканию коррозионных процессов в металлах. При опасности выделения воды в бензин Европейский стандарт EN-228/1999 и его российский аналог ГОСТ Р 51866-2002 [5] требуют введения антикоррозионных присадок.

Достаточную эффективность по снижению коррозионной активности спиртосодержащих топлив показала присадка Амдор – ЭМ [4].

Коррозионную активность спиртосодержащих топлив изучают достаточно давно [6]. С течением времени по мере накопления теоретических и практических знаний разрабатывались новые методики определения коррозионной активности этого вида топлив. Абсолютизированный этиловый спирт не взаимодействует с металлами, из которых изготовлены детали двигателей и их топливные системы.

Особенно сильно явления коррозии начинают проявляться при наличии в спиртосодержащем топливе воды в местах соприкосновения различных металлов. В этом случае появляется гальваническая пара с определенной разностью потенциалов и, таким образом, создаются все условия для электрохимической коррозии.

Наличие кислородсодержащей добавки сказывается на изменении моторных свойств композитного топлива, таких как испаряемость, теплота сгорания, детонационная стойкость. Может изменяться смесевая стабильность топлив в процессе хранения. С целью обеспечения приемлемых характеристик композитных топлив разрабатывают различные мероприятия, внося коррективы либо в технологии их получения, либо на стадии использования в транспортных средствах. В последнем случае в число систем ДВС транспортного средства включают подогреватели для улучшения испаряемости композитного топлива, датчики содержания спирта в нем, бортовые кавитаторы. Примером может служить топливная система автомобиля VOLVO S40 1.8F [7], где присутствуют указанные устройства.

Указанный автомобиль использует топливо E85, содержащее 75–85 % об. биоэтанола и 25–15 % об. бензина. Для снижения коррозионного воздействия такого топлива используют специальные ингибиторы коррозии, а также многофункциональные присадки, обладающие антикоррозионными свойствами. Полностью блокируют коррозионные процессы распространенные зарубежные ингибиторы коррозии DCI – 11 (Octel), Keropur 3458 N, Инкор [8].

Технологические мероприятия по улучшению характеристик композитных топлив представлены введением в их состав специальных присадок, изменением параметров процессов смешения бензина с кислородсодержащей добавкой, применением стабилизирующих добавок [9].

В настоящее время разрабатывают новые технологии получения спиртосодержащих топлив, обеспечивая при этом их потребительские качества. К числу таких технологий можно отнести проведение процесса бутанизации композитного топлива [10]. Сущность данного процесса заключается в том, что для улучшения пусковых свойств спиртосодержащих топлив, в частности бензоэтанолов с высоким содержанием спирта, через них пропускают пропан-бутановую смесь в течение 30 мин. При проведении бутанизации в этаноле растворяется до 1,1 % масс. пропана, по 2,2 % масс. бутана и бутена. Бутанизация бензоэтанола позволяет отказаться от подогревателя топливо-воздушной смеси при поступлении ее в ДВС транспортного средства.

Коррозионная активность топлив в условиях конденсации воды определяется по методу, предложенному Е.С. Чурщуквым [2]. На нем базируется ГОСТ 18597-73. В этом методе реальные свойства топлива проявляются при конденсации паров растворенной воды за счет перепада температур на образце материала. Образцом является пластинка, изготовленная из Стали 3, которая размещается на площадке, находящейся в объеме топлива. По потере массы пластинки судят о коррозионной активности топлива. Испытания проводятся в условиях термостатирования топлива при температуре 60 °С в течение 4 часов. Коррозионная активность топлива в соответствующих условиях определяется по формуле [2]

$$K_a = \frac{(m - m_u) - h}{S},$$

где K_a – коррозионная активность топлива, г/м²; m , m_u – соответственно масса пластинки до и после испытаний; h – постоянная травления (потеря массы пластинки за счет травления ингибированной соляной кислотой), г; S – площадь поверхности пластинки, м². Нижняя поверхность не учитывается, т.к. прилегает к поверхности площадки.

Испытания на коррозионную активность топлив с использованием медной пластинки проводятся при температуре топлива 50 °С. Время испытаний – 3 часа. Данный метод отражен в стандарте [3].

Цель и постановка задачи

Целью исследования является определение коррозионной активности бензоэтанолов различного состава, полученных с использованием новых технологий. Особенностью представленных для испытаний топлив является применение для улучшения их пусковых свойств процесса бутанизации.

Испытуемые топлива представляют собой смеси двух бензинов А92 и А95 в равных пропорциях и абсолютизированного этилового спирта в количестве, обеспечивающем его заявленное объемное содержание в бензоэтанолах. Образцы топлив получены в Институте биоорганической и нефтехимии НАН Украины [10]. Для проведения сравнительных испытаний были отобраны шесть образцов топлив: бензин А95 и бензоэтанола Е5, Е20, Е40, Е60, Е85 с содержанием этанола в них соответственно 5, 20, 40, 60 и 85 % об.

Проведение испытаний и полученные результаты

Для проведения испытаний была использована установка, схема которой приведена на рис. 1.

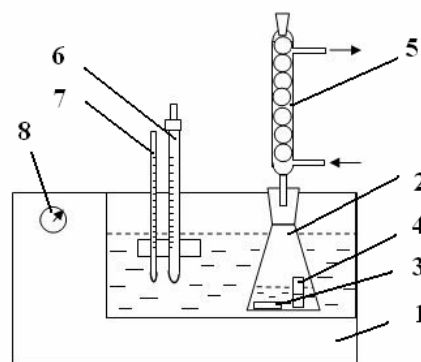


Рис. 1. Схема установки для определения коррозионной активности топлив: 1 – термостат; 2 – колба с топливом; 3 – стальная пластинка; 4 – емкость с дистиллированной водой; 5 – обратный холодильник; 6 – контактный термометр; 7 – десятичный термометр; 8 – секундомер

Установка по функциональности приближалась к прибору Е.С. Чурщукова [2] и включала термостат 1 с помещенной в него колбой 2 с топливом. В колбе находились стальная пластинка 3 и емкость 4 с 5 см³ дистиллированной воды. Вода, испарявшаяся из нее в процессе испытаний, насыщала пространство колбы и топливо водяным паром. Обратный холодильник 5 предотвращал попадание паров топлива в окружающую среду.

Температура в термостате, равная 60 °С, поддерживалась с использованием в качестве датчика контактного термометра 6, при этом контроль ее осуществлялся с помощью десятичного термометра 7 с погрешностью $\pm 0,1$ °С. Время испытаний фиксировали с помощью секундомера 8. Стальная пластинка, представлявшая собой диск диаметром 20 мм и толщиной 4 мм, изготовленный из Стали 3, находился при каждом испытании в топливе в течение 4 часов.

Перед каждым испытанием предварительно отшлифованную пластинку промывали дистиллированной водой, затем 96 %-м спиртом, промокали фильтровальной бумагой и высушивали в эксикаторе, после чего взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с погрешностью $\pm 0,0002$ г.

Первоначальная масса пластинки составляла 8,5696 г.

Постоянную травления определяли, используя специальный состав, содержащий ингибитор кислотной коррозии. Постоянная травления для всех испытаний составила 0,0011 г. После каждого испытания извлеченную из топлива пластинку охлаждали и промывали в спирте. Затем производили травление. Протравленную пластинку промывали дистиллированной водой, спиртом, высушивали и взвешивали на аналитических весах. По полученным данным рассчитывали коррозионную активность образцов топлив, используя вышеприведенную формулу. Результаты косвенных измерений коррозионной активности приведены на рис. 2 по каждому виду топлива.

Численные значения величин коррозионной активности образцов топлив, приведенные на рис. 2, можно считать относительно небольшими. Бензоэтанола удовлетворяют уста-

новленным требованиям, т.к. коррозионная активность не превышает 5 г/м² [4].

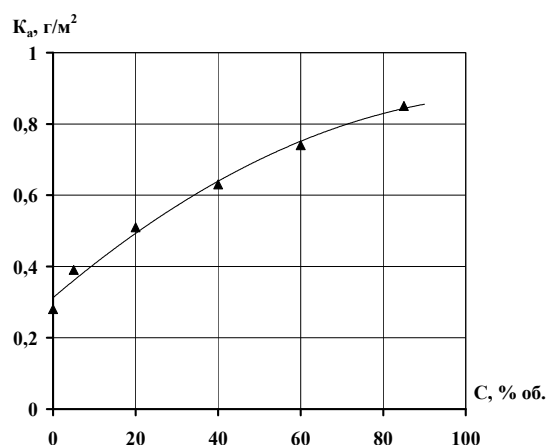


Рис. 2. Коррозионная активность бензоэтанола в зависимости от содержания спирта в его составе

Возможно также, что испытанные топлива имеют низкую коррозионную активность из-за наличия в исходном бензине А-95 антикоррозионных присадок, присутствие которых обязательно, в соответствии со стандартом [5].

В этом случае снижается и коррозионная активность композитного топлива. Однако тенденция ее роста сохраняется с увеличением содержания спиртовой составляющей. При использовании метода Е.С. Чурщукера топливо насыщается конденсированной дистиллированной водой, однако в реальных условиях это могут быть электролиты [11]. В роли такого электролита может выступить вода, содержащая различные соли. В этом случае коррозионная активность топлива может резко возрасти.

В условиях длительного хранения таких топлив возможно разрушение или появление течей в резервуарах, емкостях, топливных баках транспортных средств. Для предотвращения таких явлений необходимо защищать топливо при хранении и использовании от попадания электролита или вводить в него специально подобранные антикоррозионные присадки [4].

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Коррозионная активность бензоэтанолов, полученных с использованием новых технологий, возрастает с увеличением доли спиртовой составляющей, однако общий уровень ее невысок и не превышает допустимых значений.

2. В проведенном исследовании коррозионная активность топлив определялась в условиях конденсации дистиллированной воды. В реальных условиях при использовании и хранении бензоэтанолов возможен контакт их с водой, содержащей соли, или другими электролитами. При этом вероятно резкое возрастание коррозионной активности топлив.

3. Для предотвращения электрохимической коррозии топливных систем и систем хранения необходимо избегать контакта спиртосодержащих топлив с электролитами или вводить в топливо ингибиторы коррозии.

Литература

1. Гуреев А.А. Автомобильные бензины. Свойства и применение / А.А. Гуреев, В.С. Азев. – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.
2. Топлива для двигателей. Метод определения коррозионной активности в условиях конденсации воды: ГОСТ 18597-73. – Введен 01.01.75 г. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 7 с.
3. Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке: ГОСТ 6321-92. – Введен 30.03.92 г. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 14 с.
4. Клокова И.В. Исследование ингибиторов коррозии к оксигенатным топливам / И.В. Клокова, Т.А. Климова, А.В. Болдырев // ГСМ. – 2005. – №7.
5. Бензин неэтилированный. Технические условия: ГОСТ Р 51866-2002. – Введен 31.01.2002 г. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 29 с.
6. Ирисов А.С. Спирт как моторное топливо / А.С. Ирисов. – Л.: Государственное научно-техническое издательство по машиностроению, металлообработке и черной металлургии, 1933. – 136 с.
7. Меньших П.И. Ну, за экологию / П.И. Меньших // За рулем. – 2005. – №9. – С. 140.
8. Емельянов В.Е. Биоэтанольное топливо E85 / В.Е. Емельянов, Е.А. Никитина // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 5. – С. 34–37.
9. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / А.М. Данилов. – М.: Химия, 1996. – 232 с.
10. Полункин Е.В. Влияние химического состава на давление насыщенного пара в моторных биологических топливах / Е.В. Полункин, С.А. Зубенко, А.А. Гайдай и др. // Вестник НАУ. – №1. – 2010. – С. 258–261.
11. Клокова И.В. Метод оценки антикоррозионных свойств присадок и моторных топлив с присадками / И.В. Клокова, В.Е. Емельянов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – №8. – С. 17–20.

Рецензент: Э.Б. Хоботова, профессор, д.х.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 14 февраля 2013 г.