

УДК 621.43.068:621.431

СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ОТРАБОТАВШИХ ГАЗАХ КАК КРИТЕРИИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Третьяк Л.Н., Вольнов А.С., Косых Д.А.

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет», Оренбург,
e-mail: tretyak_ln@mail.ru, Volnov_AS@mail.ru, kosich1975@rambler.ru

По составу и концентрациям твёрдых частиц (ТЧ) в отработавших газах (ОГ) авторы предлагают оценивать техническое состояние двигателей автотранспортных средств (АТС). Разработано пробоотборное устройство криогенного типа, позволяющее получать конденсат для анализа как газовой, так и сжиженной составляющих органических соединений в составе ОГ двигателей АТС. Предложенный новый метод отбора проб ОГ позволяет дифференцировать состав ТЧ по группам металлов, канцерогенным веществам, аэрозольным частицам, содержащимся в присадках моторных топлив и масел. Концентрации металлических ТЧ в составе конденсата ОГ двигателей автомобилей предложены авторами как диагностический критерий при оценке технического состояния. Отдельные металлы в составе ОГ двигателя предложено считать индикаторами износа деталей цилиндрико-поршневой группы (ЦПГ). Показано, что по концентрациям сульфатов, фосфатов и хлоридов можно судить об уровне качества моторных топлив и масел. При оценке ТЧ в составе ОГ авторами предложен комплексный показатель – концентрация газовой сажи (аморфный углерод), на поверхности которой адсорбируется бенз(а)пирен – канцероген первого класса опасности. Повышенные концентрации сажи и бенз(а)пирена авторы связывают с процессами старения моторных масел и неисправностями в системе питания двигателя автомобиля.

Ключевые слова: отработавшие газы двигателей автомобилей, твёрдые частицы, пробоотборное устройство криогенного типа, частицы металлов, индикаторы износа ЦПГ, сажа, бенз(а)пирен, сульфаты, фосфаты, фториды, хлориды, нитриты, моторное топливо и масло

COMPOSITION AND CONCENTRATION OF PARTICULATE MATTER IN THE EXHAUST GASES AS A CRITERION OF TECHNICAL STATE OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES

Tretyak L.N., Volnov A.S., Kosykh D.A.

Federal State Educational Government-financed Institution of Higher Professional Education «Orenburg State University», Orenburg, e-mail: tretyak_ln@mail.ru; Volnov_AS@mail.ru, kosich1975@rambler.ru

The authors propose to evaluate a technical condition of the motor vehicles (MV) by structure and concentration of a particulate matter (PM) in exhaust gas (EG). The sampling device of cryogenic type is developed. It allows receiving a condensate to analyze both gas and liquefied components of organic compounds in the EG of the PBX engines. The offered new method of the EG sampling makes it possible to differ the PM structure in the groups of metals, the carcinogens, the aerosol particles which are contained in motor fuel and oil additives. The concentration of the metal PM in the EG condensate is considered by the authors as the diagnostic criterion in a process of valuing the technical condition. It is suggested to accept certain metals in the engine EG as indicators of details' wear in the cylinder-piston group (CPG). It is shown that the quality level of motor fuels and oils can be determined by setting the concentration of the sulfates, the phosphates and the chlorides. The authors also enter the complex indicator for the PM research in the EG – a concentration of a gas black (amorphous carbon) which surface adsorbs benzo(a)pyrene – the first hazard class carcinogenic. The authors attribute the increased soot and benzo(a)pyrene concentrations to a process of motor oils' aging and the faults in a power supply system of a car engine.

Keywords: exhaust gases of car engines, particulates sampling, device a cryogenic type, metal particles, wear indicators CPG, soot, benzo(a)pyrene, sulfates, phosphates, fluorides, chlorides, nitrites, engine oil and fuel

Международный опыт обеспечения экологической безопасности населения городов показал, что основным источником токсичных выбросов, способных оказывать негативное влияние на здоровье населения, в настоящее время являются автотранспортные потоки. Например, показано, что 350 тыс. АТС города Оренбурга выбрасывают в приземный слой атмосферы $2,3 \cdot 10^9$ м³/с токсичных газов [8]. Технические эксперты ведущих автомобильных концернов считают, что для обеспечения защиты населения требуется вывод из эксплуатации АТС

с высокой токсичностью ОГ двигателей. Правительство Российской Федерации, поддерживая эту концепцию, приняло Технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», обязывающий регионы и хозяйствующие субъекты выводить из эксплуатации экологически опасные АТС. С этой целью с 1 января 2015 года на территории Российской Федерации вступили в силу нормы ЕВРО 5. Причём в национальных стандартах,

гармонизированных с международными стандартами, предусматривается нормирование массовых выбросов ТЧ двигателей автомобилей.

В ОГ современных двигателей ТЧ состоят из продуктов износа двигателя и систем нейтрализации, ингредиентов присадок к топливу и моторному маслу, а также частиц пыли, поступающих в цилиндр с воздухом. ТЧ представляют собой смесь сажи, несгоревших углеводородов, сульфатов и других включений. Исследования ТЧ с использованием нейтронной томографии выявили, что в составе минеральной фракции содержится около 37% Са, 19% Zn, 15% S, 8% Р и 2% Cu [6, 10].

Для измерения массового выброса ТЧ с ОГ двигателей необходимы специальные дорогостоящие измерительные системы – разбавляющие туннели, которые в настоящее время на территории Российской Федерации не производятся. Поэтому, отечественное двигателе- и машиностроение, а также региональные эксплуатационные службы, не оснащённые средствами контроля технического состояния европейского уровня, испытывают острую потребность в данном оборудовании и не могут обеспечить экологическую безопасность городов.

Цель исследования – анализ структуры и характеристик состава ТЧ в ОГ двигателей АТС, определение индикаторов износа из состава ТЧ при оценке технического состо-

яния двигателей внутреннего сгорания и использование полученных результатов для решения практических задач по снижению выбросов ТЧ в приземный слой атмосферы.

Материалы и методы исследования

Проведённые нами специальные исследования [14] показали, что оценить техническое состояние и степень экологической опасности конкретного АТС возможно по углублённому анализу ОГ двигателей автомобилей. **Объект исследования** – пробы ОГ двигателей различного типа технически исправных АТС. Анализ анионов и катионов в конденсате ОГ двигателя автомобиля (с использованием капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105») проводился по методике М 01-30-2009 (ПНД Ф 14.1:2:4.157-99). Анализ металлов в фильтрате конденсата ОГ двигателя (с использованием «Спектроскана 006») выполнялся по методике ФР.1.31.2011.09284 (ПНД Ф 14.1:2:4.130-98)) и атомно-адсорбционным методом на приборе «Квант 2а» по РД 52.04.186-89. Для измерения концентраций бенз(а)пирена применялась методика М 02-14-2007. При этом использовались аналитические возможности аккредитованных испытательных лабораторий ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Оренбургской области».

Кроме этого нами разработано специальное пробоотборное устройство криогенного типа, позволяющее сохранять исходный состав ОГ двигателя в виде конденсата (рис. 1). Отбор пробы ОГ двигателя автомобиля объёмом 1 м³ осуществляли аспирационным методом с использованием газового счётчика СГК-1,6 на холостом режиме работы двигателя при разных частотах вращения коленчатого вала. Разработанное нами универсальное пробоотборное устройство может быть изготовлено на любом автотранспортном предприятии (АТП) города.

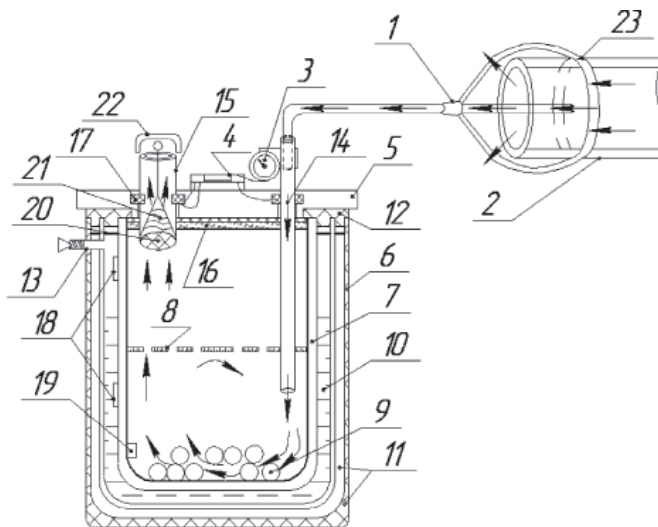


Рис. 1. Способ отбора проб высокотемпературных газов и устройство для его реализации (патент РФ № 2527980):

- 1 – пробоотборный зонд; 2 – патрубок выхлопной трубы; 3 – средство измерения объема;
- 4 – пульт управления; 5 – теплоизолированная крышка; 6 – цилиндрическое устройство;
- 7 – сборник конденсата; 8 – каплеуловитель; 9 – инициаторы конденсирования паров ОГ;
- 10 – емкость для криогенной жидкости; 11 – теплоизолированная и вакуумированная наружная оболочка; 12 – тепловые развязки; 13 – штуцер; 14 – патрубок ввода; 15 – патрубок вывода;
- 16 – отражательный теплозащитный экран; 17 – клапаны; 18 – датчики уровня криогенной жидкости; 19 – датчик измерения температуры конденсата; 20 – фильтрдержатель;
- 21 – фильтр; 22 – съёмные транспортные заглушки

Газовую фазу ОГ двигателя автомобиля (CO , NO_x , CO_2 , O_2 , C_nH_m) при разморозке конденсата рекомендуем анализировать с использованием многокомпонентного газоанализатора «Инфракар 5M02.02». Причём ингредиентный состав наиболее токсичных компонентов органической составляющей конденсата рекомендуем идентифицировать методом тонкослойной хроматографии или капиллярного электрофореза.

С целью повышения доступности предлагаемого нами метода для любого АТП мы адаптировали метод измерений массы ТЧ в выбросах различного типа автомобилей. За основу разработки нами принят британский вариант гравиметрического метода определения массовой концентрации сажи путем пропускания заданного объема воздуха через фильтр с известной массой [5]. Массу сажи определяли путем взвешивания фильтра до и после отбора пробы в контролируемых условиях с последующим вычислением разности полученных результатов.

Наши специальные исследования состава твердых частиц ОГ двигателя автомобиля с отбором проб на фильтры Петрянова с последующим измерением массы ТЧ и химико-аналитическим анализом бензольной вытяжки для определения состава органических аэрозолей позволили сформулировать поправки к ГОСТ 52033-2003, ГОСТ 52160-2003. Для обезвоживания фильтров были выбраны легко поддающиеся регенерации медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 19347-99) и силикагель КСКГ (Крупный Силикагель Крупнопористый Гранулированный – по ГОСТ 3956-76). Оценку эффективности обезвоживания на этапе отработки методики проводили путем определения абсолютной и относительной влажности, используя аспирационный психрометр Асмана (ГОСТ 6353-52).

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования состава и концентрации ТЧ в ОГ проводили в несколько этапов: определение частиц металлов, характеризующих износ деталей ЦПГ; определение концентраций бенз(а)пирена в составе сажи; исследование содержания сульфатов, нитритов, фосфатов, нитратов при оценке качества моторных топлив и масел.

Металлы как индикаторы износа деталей ЦПГ

Характер износа деталей ЦПГ (редукторы, передачи, подшипники, пары трения) зависит от условий эксплуатации. Межремонтные сроки практически для всех типов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в подавляющем большинстве случаев определяются интенсивностью изнашивания деталей ЦПГ, находящейся в наиболее тяжелых условиях работы (верхний пояс гильзы цилиндра, уплотнительные кольца и канавки под кольца в головке поршня). В общем случае интенсивность изнашивания деталей ДВС определяется влиянием большого количества самых разнообразных факторов: конструктивными и технологическими особенностями их изготовления, материалами

и условиями смазки трущихся пар, типом топлива и масла, характером приложения и значениями силовых нагрузок, относительной скоростью и равномерностью движения сопряженных элементов, температурным состоянием трущихся поверхностей, запыленностью воздуха и др. Для определения скорости износа деталей в определенных условиях эксплуатации необходимо получить зависимость показателя износа (массы снятого с поверхности трения материала, изменения геометрических размеров, массы деталей и т.п.) от времени [7].

Как правило, испытания на износостойкость проводят во время эксплуатационных испытаний двигателей. В течение эксплуатационных испытаний двигатель работает на переменных режимах, характер которых соответствует основным видам работ, выполняемых АТС. Длительность эксплуатационных испытаний может составлять 2–3 года, что существенно удорожает стоимость и значительно задерживает сроки внедрения новых изделий. Поэтому в настоящее время интенсивно разрабатываются ускоренные методы стендовых испытаний, позволяющие сократить длительность и упростить процедуру испытаний.

Изучению влияния износов деталей ЦПГ на токсичность двигателей не уделялось достаточного внимания. В основном при исследовании токсичности ОГ двигателей в эксплуатации рассматривали влияние регулировочных параметров двигателя или качества изготовления отдельных узлов и агрегатов на содержание токсичных компонентов в ОГ.

Важным диагностическим критерием оценки технического состояния АТС можно считать качественное и количественное содержание в составе ТЧ *частиц металлов*, свидетельствующих о дисфункции трущихся пар двигателя, которые не удалось устранить применением самых современных смазочных материалов. Этот критерий мы предлагаем использовать при исследовании состава фильтрата ОГ двигателей автомобилей. Обнаружение в составе ОГ избыточных концентраций металлов (Fe, Ni, Cu, Al, Cr) составных элементов двигателя, выявляемых в виде металлоорганических хелатных соединений с органическими лигандами, может свидетельствовать о степени износа элементов двигателя.

Реализуя этот методический приём, мы провели качественный анализ металлов в фильтрате конденсата ОГ двигателей автомобилей (с использованием «СПЕК-ТРОСКАН») (рис. 2), применив за основу методику (ПНД Ф 14.1:2:4.130-98). Анализ фильтрата криогенного конденсата ОГ

с использованием возможностей системы «СПЕКТРОСКАН» позволил из контрольного ряда выделить пробы с повышенным содержанием меди, цинка и железа в составе ОГ двигателя. Этот факт мы рассматриваем как необходимость направления АТС на углубленную экспертизу технического состояния ДВС. При углубленном исследовании концентраций металлов рекомендуем определять атомно-адсорбционным методом на приборе «Квант 2а» по РД 52.04.186-89 (табл. 1). Исследованные АТС с повышенными концентрациями обнаруженных металлов должны быть направлены на внеплановое техническое обслуживание (ТО).

Результаты исследования показали, что из 9 обнаруженных в фильтрате металлов только цинк может быть представителем присадок масел. Обнаружение соединений олова и свинца в составе ОГ свидетельствует о применении их в качестве антидетонаторов углеводородного топлива. Этот факт дает основание считать их обнаружение в составе конденсата ОГ признаком низкого качества моторного топлива. Часть металлоорганических соединений, обнаруженных в составе ОГ двигателя автомобиля, могут быть следствием образования соединений присадок моторных масел с углеводородным топливом, поступающих в ОГ двигателя вместе с картерными газами. По массовой доле активных элементов: кальция, бария, цинка, фосфора – можно оценивать наличие

различного рода присадок в моторном масле, поскольку во многих автомобильных маслах роль антиокислительной и антикоррозионной присадок играет одна и та же многофункциональная присадка, например дитиофосфат цинка или бария. Интенсивность окисления и накопления коррозионно-активных продуктов в масле возрастает одновременно с увеличением скорости коррозии антифрикционных сплавов на основе меди и свинца из-за истощения действия присадки, выполняющей обе функции.

По концентрациям алюминия можно судить об износе поршней, по наличию хрома – об износе хромированных поршневых колец и т.д. Концентрации этих химических соединений в составе ОГ могут служить показателем критического износа элементов ЦПГ (табл. 2).

Принципиально новым является наше предложение определять в составе ОГ частицы $MoFeS_3$. Концентрации этого соединения, возникающего при температуре свыше $700^\circ C$ в зонах трения цилиндров двигателей, использующих антифрикционные добавки на основе молибдена и его соединений, мы предлагаем считать критерием избыточного трения элементов поршневой пары. Мы считаем, что при обнаружении этого соединения требуется замена смазочных масел на более современные масла, формирующие фторопластовые наносмазочные пленочные покрытия.

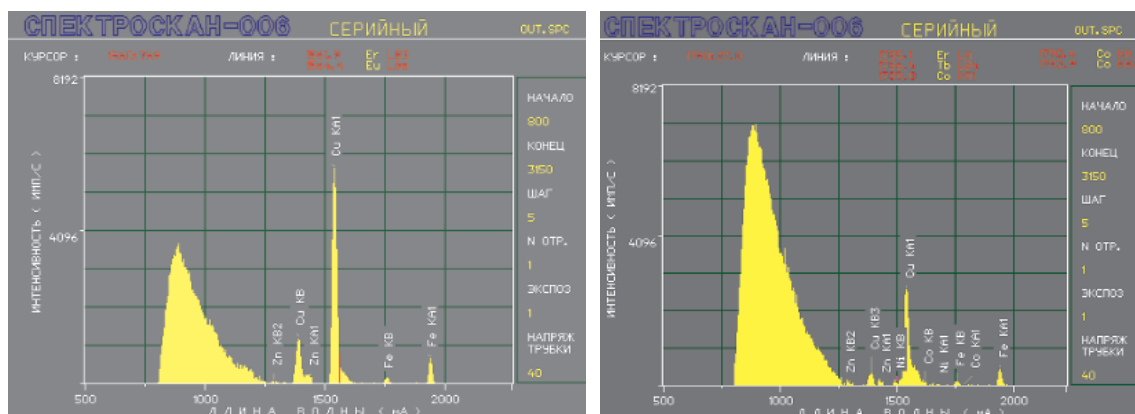


Рис. 2. Результаты проб фильтрата ОГ двигателей автомобилей при выявлении технически неисправного АТС

Таблица 1

Состав ТЧ фильтрата ОГ двигателей типичных АТС различных АТП города, мг/м³

Тип АТС	Медь	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Железо	Марганец	Хром	Кобальт
КАМАЗ 55102	0,16	0,0044	Не обн.	Не обн.	0,001	0,004	0,0003	0,0004	Не обн.
КАВЗ 423800	0,14	0,0013	Не обн.	0,00001	Не обн.	0,007	0,0002	0,0003	0,0001
ГАЗ 3307	0,01	0,0002	Не обн.	0,00004	Не обн.	Не обн.	0,0001	0,0003	0,00004
ГАЗ 3309	0,03	0,02	0,011	0,0002	0,015	0,06	0,002	0,006	Не обн.

Таблица 2

Индикаторы износа по примесям металлов в составе проб [11]

Узлы двигателя	Индикаторы износа	Причина износа
Подшипники	Свинец, Олово (Медь / Алюминий)	Поверхность подшипников покрывает сплав, в который входят свинец и олово. Присутствие в пробе двух этих металлов означает начало износа подшипников. Если вместе с свинцом и оловом обнаружена медь или алюминий, то это указывает на повышенный износ подшипников
Вкладыши / Втулки	Свинец, Железо	Износ этих деталей, как правило, сопровождаются такие проблемы, как потеря давления масла, закоксованность и износ подшипников
Распредвал и блок клапанов	Железо	Если в пробе обнаружено содержание железа, превышающее уровень нормального износа, – это указывает на износ деталей в системе подачи воздуха (распредвал, толкатели, рокеры и т.д.)
Коленчатый вал	Железо, Свинец, Олово, (Медь / Алюминий)	Высокие концентрации всех этих металлов сопровождают износ коленчатого вала
Цилиндры	Железо, Хром и / или Алюминий	Хром попадает в масло из колец поршней, алюминий – из поршней и железо – из цилиндров. Ускоренное нарастание этих концентраций говорит о ненормальном износе, перегреве двигателя, загрязнении масла и закоксованности
Поршни	Алюминий, примесь топлива или грязь в масле	Износ поршней вызывают абразивные частицы загрязнений масел. Другая причина – перегрев двигателя. Кроме того, проскок топлива смывает масляную пленку и увеличивает трение и, следовательно, износ поршней
Поршневые кольца	Хром, топливо или грязь	Износ колец легко определяется по концентрации хрома и вызывается абразивным износом от частиц грязи или от разбавления масла топливом
Блок цилиндров / Впускной коллектор	Примесь антифриза или Натрий / Калий	Натрий, калий и иногда кремний входят в состав продуктов сгорания антифриза. Через камеру сгорания они попадают в масло и служат индикаторами протечек в системе охлаждения

Примечания :

Индикаторы присадок: кальций, магний, цинк, фосфор, барий, бор.

Индикаторы загрязнения: кремний (пыль), калий, натрий, примесь смазочно-охлаждающих жидкостей (гликоль).

Общая деградация масла – Окисление/Нитрование.

Современными исследованиями установлено, что высокая смазочная способность MoS_2 объясняется не только его физическими свойствами, но и химическими реакциями между дисульфидом молибдена и металлом подложки. Реакции между MoS_2 и Fe приводят к образованию сульфидов железа при температуре $700^\circ C$ (т.е. при температуре в зоне трения «поршневое кольцо – стенки цилиндра»), а при более высоких температурах образуется соединение $MoFeS_3$. Как сульфатация железа, так и образование $MoFeS_3$ способствуют повышению износостойкости пленки, улучшению нагрузочной способности и повышению долговечности даже тех смазочных пленок, которые формируются на улучшенных (сульфатированных) поверхностях.

Наши выводы о возможности диагностики технического состояния автомобилей по концентрациям металлов (железо, хром, олово, алюминий, никель, медь, свинец, молибден) в ОГ двигателей согласуются с результатами исследования МИЦ ГСМ, предложившего диагностику износа техники по примесям металлов в составе проб моторного масла [11].

Определение концентраций бенз(а)пирена в составе сажи как индикатора старения моторных масел и неисправностей системы питания ДВС

В настоящее время вместо количественного определения концентрации сажи, химического состава аэрозольных частиц в выбросах двигателей автомобилей нормируют «дымность» выхлопа, контролируемую фотометрическими методами

(ГОСТ 52160-2003). При этом светопрозрачность выхлопа определяется суммарным количеством сажи, взвеси несгоревших частиц топлива и моторного масла. В этой связи точный учет массы выброса аэрозольных частиц в ОГ двигателей, не улетающих, как большинство других газов, которые легче воздуха, а накапливающихся в придорожной зоне, имеет особую практическую значимость.

Анализ мирового уровня развития методов контроля размеров и массы ТЧ показал наличие на рынках предложений автоматизированных средств измерений [1]. Например «Ручной счётчик частиц LighthouseHandheld 3016» (США), который позволяет определять массовое содержание и количество ТЧ размером от 0,3 до 25 мкм. Прибор даёт возможность определить соотношение размеров твёрдых частиц с выделением доли наиболее респираторных, способных глубоко проникать в дыхательные пути. Однако прибор не позволяет определять химический состав зарегистрированных частиц.

Наиболее точным методом контроля запыленности воздуха, по мнению специалистов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), являются варианты гравиметрического метода, которые имеют преимущества перед другими методами, например, такими как метод подсчета под микроскопом частиц (счетный метод) или метод фотометрического определения степени снижения прозрачности фильтра после прокачки через него определенного объема ОГ двигателя.

Комплексным показателем при оценке ТЧ в составе ОГ мы предлагаем принять газовую сажу (С-аморфный). Аморфная

сажа высокодисперсна (80% гранул имеют диаметр менее 0,5 мкм) и способна мигрировать по ветру на большие расстояния. Принято считать, что на каждом грамме сажи может конденсироваться более миллиграмма бенз(а)пирена (канцероген, первый класс опасности). Черная газовая сажа может содержать до 35 мг/кг 1,2-бенз(а)пирена [4]. Специальные исследования показали, что в составе европейской газовой сажи найдено до 1,0% по массе 3,4-бенз(а)пирена ($ПДК_{С_{20H_{12}}}=0,15$ мг/м³) [12]. ОГ автомобильных двигателей содержат 4,0 мг/м³ бенз(а)пирена, тогда как в конденсате ОГ – до 74 мг/г, при этом в отработанном моторном масле – 55,0 мг/г бенз(а)пирена. Одним грузовым автомобилем, не оснащённым системами нейтрализации, на каждый километр городской дороги выбрасывается 600 мг/сутки. Своим происхождением в ОГ бенз(а)пирен обязан не столько исходным содержанием в моторных маслах, сколько образованием ПАУ при неполном сгорании органических веществ, содержащих углерод и водород. Пары бенз(а)пирена при снижении температуры газов конденсируются на частицах сажи или образуют мелкие аэрозольные частицы [13]. Вполне очевидно, что опасность накопления канцерогенов в придорожной зоне автомобильных дорог существенно возрастает с ростом интенсивности движения АТС. С учетом способности к накоплению в придорожной зоне углерод имеет несомненные преимущества перед показателями CO и NO_x, не способными накапливаться в приземном слое атмосферы, хотя экологи стран ЕС и РФ именно их ошибочно принимают как критерии повреждающего влияния автотранспорта на биоэкологические системы.

Таблица 3

Массы отработанных обезвоженных фильтров для исследуемых АТС

Марка автомобиля (год выпуска)	Номер фильтра	Показания весов m , г за время t , с					Среднее
		20	40	60	80	100	
ГАЗ 3307 (1987 г.)	1	0,47176	0,47238	0,47356	0,47496	0,47613	0,47376
	2	0,47351	0,47389	0,47521	0,47567	0,47652	0,47496
	3	0,47795	0,47856	0,47889	0,47937	0,47981	0,47892
КАМАЗ 55102 (1995 г.)	4	0,49613	0,49652	0,49694	0,49723	0,49769	0,49690
	5	0,50909	0,50938	0,50985	0,51024	0,51071	0,50985
	6	0,50621	0,50665	0,50698	0,50717	0,50756	0,50691
Автобус КАВЗ 423800 (2007 г.)	7	0,48038	0,48092	0,48132	0,48196	0,48237	0,48139
	8	0,47218	0,47278	0,47297	0,47337	0,47398	0,47306
	9	0,47226	0,47266	0,47324	0,47365	0,47389	0,47314

В проведённом нами исследовании массу фильтров измеряли по 5 раз на компараторе масс СС500 (погрешность 0,1 мг) через каждые 20 с. Сначала определяли массу чистых фильтров, обезвоженных в эксикаторе, а затем массу отработанных обезвоженных фильтров после отбора сажи (табл. 3). Процедура обезвоживания проходила в течение 24 ч. При этом масса фильтров существенно уменьшалась. Далее для полученной массы каждого фильтра строили графики зависимости массы от времени (рис. 3). Экстраполяция обоих графиков в нулевой момент времени давала значения первоначальной массы каждого фильтра на момент извлечения

из эксикатора (табл. 4). Сводные данные о массе сажи, выбрасываемой на различных частотах вращения коленчатого вала для исследованных АТС, представлены в табл. 5 и 6.

Состав и количественный анализ конденсированных паров, адсорбированных на микрочастицах, можно определять как массу той части собранных на фильтре частиц, которые растворимы в бензоле. Данный подход нами принят за основу модернизированного метода, который мы адаптировали при определении химического состава твёрдых частиц как в выбросах ОГ двигателей автомобилей, так и в приземном слое атмосферы автомобильных дорог.

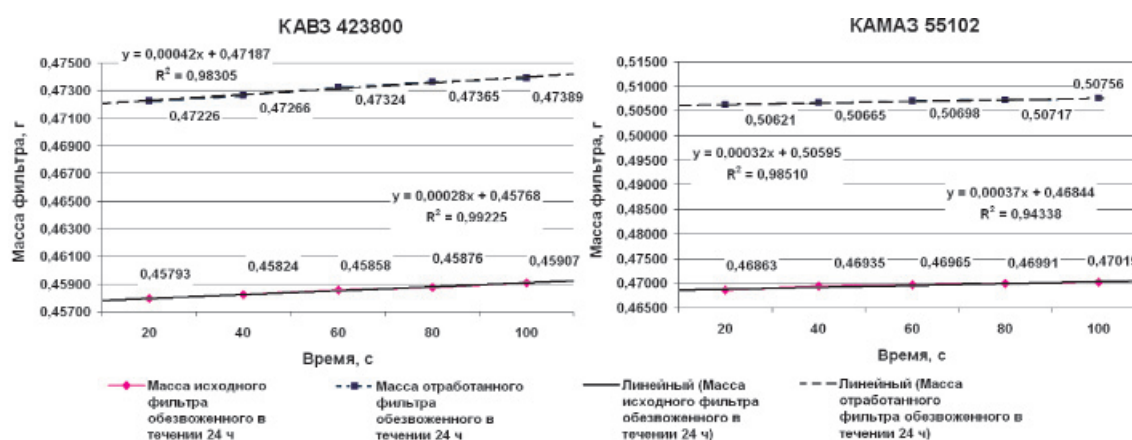


Рис. 3. Графики зависимости массы фильтра от времени взвешивания до и после отбора сажи на холостых оборотах для грузового автомобиля КАМАЗ 55102 и автобуса КАВЗ 423800 «Аврора» с дизельными двигателями

Таблица 4

Результаты определения разницы в массах отработанных и исходных фильтров

Номер фильтра	Уравнения для исходного фильтра после обезвоживания	Уравнения для отработанного фильтра после обезвоживания	Масса исходного фильтра после обезвоживания в момент времени $t = 0$, г	Масса отработанного фильтра после обезвоживания в момент времени $t = 0$, г	Разница в массах между отработанными и исходными фильтрами после обезвоживания, г
1	$y_{11} = 0,00029x + 0,46364$	$y_{21} = 0,00113x + 0,47036$	0,46364	0,47036	0,00672
2	$y_{21} = 0,00031x + 0,46230$	$y_{22} = 0,00078x + 0,47262$	0,46230	0,47262	0,01032
3	$y_{31} = 0,00033x + 0,46673$	$y_{23} = 0,00045x + 0,47756$	0,46673	0,47756	0,01083
4	$y_{41} = 0,00037x + 0,45572$	$y_{24} = 0,00038x + 0,49575$	0,45572	0,49575	0,04003
5	$y_{51} = 0,00018x + 0,46607$	$y_{25} = 0,00041x + 0,50862$	0,46607	0,50862	0,04255
6	$y_{61} = 0,00037x + 0,46844$	$y_{26} = 0,00032x + 0,50595$	0,46844	0,50595	0,03751
7	$y_{71} = 0,00047x + 0,45994$	$y_{27} = 0,00050x + 0,47988$	0,45994	0,47988	0,01994
8	$y_{81} = 0,00072x + 0,45844$	$y_{28} = 0,00042x + 0,47180$	0,45844	0,47180	0,01336
9	$y_{91} = 0,00028x + 0,45768$	$y_{29} = 0,00042x + 0,47187$	0,45768	0,47187	0,01419

Таблица 5

Концентрации сажи на холостом ходу для исследованных АТС

Марка автомобиля	Номер фильтра	Концентрации сажи на холостом ходу, г/м ³	Среднее значение, г/м ³	ПДК, г/м ³
ГАЗ 3309 (1999 г.)	1	0,00672	0,00929	0–0,04
	2	0,01032		
	3	0,01083		
КАМАЗ 55102 (1995 г.)	4	0,04003	0,04003	0,1–1,1
	5	0,04255		
	6	0,03751		
КАВЗ423800 (2007 г.)	7	0,01994	0,01583	0,1–1,1
	8	0,01336		
	9	0,01419		

Таблица 6

Концентрации сажи для исследуемых АТС на разных частотах вращения коленчатого вала

Марка автомобиля (год выпуска)	Концентрации сажи на холостом ходу, г/м ³	Концентрации сажи на минимальных оборотах (n_{\min} 90 мин ⁻¹), г/м ³	Концентрации сажи на максимальных оборотах (n_{\max} 2500 мин ⁻¹), г/м ³
ГАЗ 3307 (1987 г.)	0,154	0,359	0,684
КАМАЗ 43118 (2008 г.)	0,142	0,627	0,753
КАМАЗ 4310 (1993 г.)	0,333	0,887	4,152

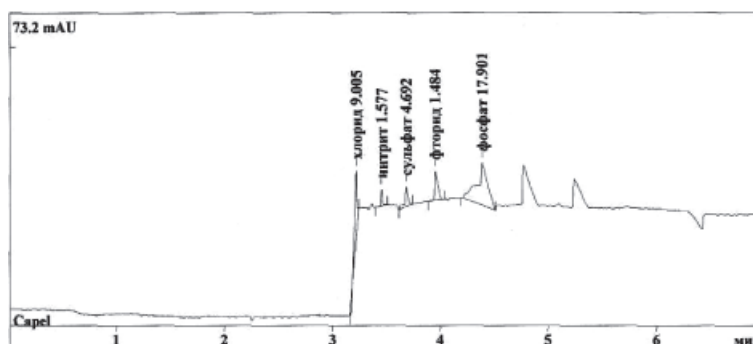


ТАБЛИЦА КОМПОНЕНТОВ						
No	Удерж.	Окно%	ФО	Конц. мг/л	Индекс	Тип Группа Название
1	200.01	4.0	4.507e-01	9.00	0.000	0 хлорид
2	209.20	3.0	5.503e-01	1.58	0.000	0 нитрит
3	215.53	2.9	5.655e-01	4.69	0.000	0 сульфат
4	226.94	2.8	7.399e-01	0.00	0.000	0 нитрат
5	245.38	5.0	1.234e-01	1.48	0.000	0 фторид
6	264.66	5.0	2.862e-01	17.90	0.000	S 0 фосфат

Отчет выдан программой Мультихром для Windows

Рис. 4. Анионный состав конденсата ОГ двигателя автомобиля ГАЗ 3307

Исследования АМН СССР [3] показали, что доля вредности нормируемых сегодня газовых компонентов составляет менее 1,0% от суммарной вредности ОГ двигателя автомобиля с учётом 15 ПАУ, включая бенз(α)пирен.

Разработанная нами методика проведения анализа ТЧ в ОГ двигателей автомобилей позволила определить концентрации бенз(α)пирена – индикатора ПАУ в составе ОГ. Для измерения концентраций бенз(α)

пирена применили методику М 02-14-2007. Метод измерения предусматривает следующие этапы анализа: улавливание бенз(α)пирена на аэрозольный фильтр; извлечение его гексаном; концентрирование экстракта; ВЭЖХ-определение бенз(α)пирена с использованием жидкостного хроматографа «ЛЮМАХРОМ» с флуориметрическим детектором. Методика позволила определить концентрации бенз(α)пирена для трёх видов АТС: бензинового ГАЗ 3307 – 0,0001 мг/м³

и дизельных КАВЗ 423800 – 0,000003 мг/м³, КАМАЗ 55102 – 0,000123 мг/м³ [2]. Повышенные концентрации бенз(а)пирена при оценке технического состояния ДВС свидетельствуют о процессах старения моторных масел и замазучивании системы питания двигателя.

Содержание сульфатов, нитритов, фосфатов, нитратов как показатель низкого качества моторных топлив и масел

Использование пробоотборного устройства типа криогенной ловушки позволило нам определить анионный и катионный состав ОГ двигателей автомобилей. Через криогенный пробоотборник при температурах около минус 140°С прогоняли до 1 м³ ОГ бензинового двигателя ГАЗ 3307. Полость пробоотборника промывали петролейным эфиром, собранный конденсат разогревали до +20°С и анализировали методом капиллярного электрофореза на кафедре химии ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет» (рис. 4).

Метод капиллярного электрофореза позволил обнаружить в конденсате ОГ двигателей существенные концентрации фосфатов, сульфатов и хлоридов, что свидетельствует о низком качестве моторных топлив и масел. Полученные нами результаты качественного состава анионов конденсата ОГ согласуются с исследованиями, проведенными Ю.А. Кнышем. Так, в водяном конденсате газотурбинного двигателя содержатся нитраты и нитриты (около 181 мг/л), сульфаты (около 16 мг/л) и хлориды (около 1,6 мг/л), а в водяном конденсате, полученном при работе автомобильного двигателя, содержатся нитраты и нитриты (около 7 мг/л), сульфаты (около 110 мг/л) и хлориды (около 10 мг/л) [9].

Заключение

1. Исследование показало, что по компонентному составу и концентрациям твёрдых и аэрозольных частиц в конденсате ОГ можно оценивать техническое состояние ДВС. Для предотвращения преждевременного износа ЦПГ рекомендуется направлять АТС с повышенными концентрациями ТЧ в ОГ на внеплановое ТО.

2. Разработанное нами пробоотборное устройство криогенного типа для получения конденсата ОГ двигателя позволяет определять как газовую составляющую, так и сжиженный конденсат органических соединений. Использование криогенной ловушки позволяет провести отбор конденсата ОГ двигателя для проведения углублённого анализа с последующим дифференцирова-

нием состава твёрдых частиц по группам металлов, канцерогенным веществам, аэрозольным частицам, продуктам старения моторных масел и топлив. Полученный состав конденсата ОГ может свидетельствовать об уровне технического состояния автомобиля, качестве моторных топлив и масел, а также степени экологической опасности конкретного АТС.

3. Как важный диагностический критерий при оценке технического состояния АТС предлагаем рассматривать концентрации металлических ТЧ, определяемых качественно и количественно в составе конденсата ОГ двигателя автомобиля. Повышенные концентрации металлических частиц свидетельствуют о дисфункции трущихся пар двигателя, которые не удалось устранить применением самых современных смазочных материалов.

4. Метод капиллярного электрофореза позволяет определять в конденсате ОГ двигателя содержание сульфатов, фосфатов, хлоридов, нитритов и фторидов, повышенные концентрации которых могут быть признаком низкого качества моторных топлив и масел.

5. Газовая сажа (аморфный углерод), на поверхности которой адсорбируется бенз(а)пирен, нами предложена как комплексный показатель при оценке состава и концентраций ТЧ в ОГ двигателя автомобиля. Отбор проб газовой составляющей конденсата ОГ двигателя из криогенного пробоотборника с последующим анализом методом газовой хроматографии позволяет обнаружить существенные концентрации продуктов пиролиза моторных топлив и масел, проникающих в состав ОГ двигателя через картерные газы. В частности, повышенные концентрации сажи и бенз(а)пирена при оценке технического состояния свидетельствуют о процессах старения моторных масел и замазучивании системы питания двигателя. Кроме того, мы предлагаем считать концентрации бенз(а)пирена в составе ОГ двигателя основным критерием токсичного влияния ОГ двигателя автомобиля на экологические системы городов.

6. Рекомендуемые методы определения состава и концентраций ТЧ в ОГ двигателей автомобилей могут быть использованы при экологическом мониторинге и аудите автотранспортных потоков на наиболее загруженных участках улично-дорожной сети города. Разработанное нами устройство отбора проб криогенного типа позволяет обеспечить консервацию пробы воздуха для оценки степени загрязнения приземного слоя атмосферы автомобильной дороги.

Список литературы

1. Азаров В.К. Разработка комплексной методики исследований и оценки экологической безопасности и энергоэффективности автомобилей: дис. ... канд. техн. наук: 05.05.03. – М.: НИИ автомот. и автотрансп. Ин-т «НАМИ», 2014. – 137 с.
2. Вольнов, А.С. О системном подходе к оценке влияния автотранспортных средств в процессе эксплуатации на экологию городов / А.С. Вольнов, Л.Н. Третьяк // Вестник Оренб. Гос. Ун-та. – 2014. – № 1. – С. 161–166.
3. Воронин В.Г. Актуальность нормирования выбросов бенз(α)пирена с отработавшими газами ДВС / В.Г. Воронин, Г.А. Смирнов, М.С. Маховер // Двигателестроение. – 1989. – № 3. – С. 47–50.
4. Вредные вещества в промышленности: справочник : в 3 т. / под ред. Н.В. Лазарева, Е.Н. Левиной. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. – С. 235–240.
5. Выборочные методы измерения загрязнений атмосферного воздуха / Программа ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения. – Женева: [Б. и.], 1979. – 128 с.
6. Звонов В.А. Оценка выброса твердых частиц с отработавшими газами автотракторного дизеля / В.А. Звонов, А.П. Марченко, И.В. Парсаданов, А.П. Поливянчук // Двигатели внутреннего сгорания: сб. ст. НТУ «ХПИ». – Х., 2006. – № 2. – С. 64–67.
7. Ияд Абдалла Мохаммед Суван. Влияние износа деталей цилиндра-поршневой группы дизеля типа Ч13/14 на токсичность отработавших и картерных газов : дисс. ... канд. техн. наук : 11.00.11. – М., 1998. – 118 с.
8. Кияев И.А. Совершенствование управления процессом эксплуатации автомобилей по критериям качества атмосферы промышленных городов: дис. ... канд. техн. наук: 05.22.10. – Оренбург, 2006. – 168 с.
9. Кныш Ю.А. Исследование свойств водяного конденсата, отобранного из выхлопных газов тепловых двигателей / Ю.А. Кныш, Д.А. Угланов // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. С.П. Королёва. – 2011. – № 5. – С. 118–123.
10. Парсаданов И.В. Определение состава твердых частиц отработавших газов дизелей / И.В. Парсаданов, И.П. Васильев // Двигатели внутреннего сгорания: сб. ст. НТУ «ХПИ». – Х., 2013. – № 2. – С. 97–101.
11. Перечень отдельных показателей анализов ГСМ и объемы, необходимые для проведения испытания // ООО «Международный испытательный центр по горюче-смазочным материалам». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.oiltest.ru/index.php?page=otdelnye-pokazateli> – 27.04.2015.
12. Рискесирбаррен, Р. Сажа газовая. Энциклопедия по безопасности и гигиене труда: пер. с англ. – Т.4. – М.: Профиздат, 1987. – С. 2133–2134.
13. Солленберг Й. Углеводороды ароматические полициклические // Энциклопедия по безопасности и гигиене труда. в 5 томах. – М.: Профиздат (перевод с английского, Издание международного бюро труда, Женева). – 1985. – Т. 4 – С. 2636–2640.
14. Третьяк, Л.Н. Обеспечение экологической безопасности городов от влияния автотранспортного комплекса / Л.Н. Третьяк, А.С. Вольнов, Е.М. Герасимов // Современные концепции научных исследований: сборник статей VII международной научно-практической конференции (г. Москва, 30–31 октября 2014 г.). – 2014. – С. 152–156.
2. Volnov, A.S. O sistemnom podhode k ocenke vlijaniya avtotransportnyh sredstv v processe jekspluatácii na jekologiju gorodov / A.S. Volnov, L.N. Tretjak // Vestnik Orenb. Gos. Un-ta. 2014. no.1. pp. 161–166.
3. Voronin V.G. Aktualnost normirovanija vybrosov benz(α)pirena s otrabotavshimi gazami DVS / V.G. Voronin, G.A. Smirnov, M.S. Mahover // Dvigatelsestroenie. 1989. no.3. pp. 47–50.
4. Vrednye veshhestva v promyshlennosti: spravochnik : v 3 t. / pod red. N.V. Lazareva, E.N. Levinoj. L.: Himija, 1977. T. 3. pp. 235–240.
5. Vyorochnye metody izmerenija zagrjaznenij atmosfernogo vozduha / Programma OON po okruzhajushhej srede i Vsemirnoj organizacii zdavoohranenija. Zheneva: [B. i.], 1979. 128 s.
6. Zvonov V.A. Ocenka vybrosa tverdyh chastic s otrabotavshimi gazami avtotraktorного дизеля / V.A. Zvonov, A.P. Marchenko, I.V. Parsadanov, A.P. Polivjanчук // Dvigateli vnutrennego sgoranija: sb. st. NTU «HPI». H., 2006. no.2. pp. 64–67.
7. Ijad Abdalla Mohammed Suvan. Vlijanie iznosa detalej cilindro-porshnevoj grupy dizelja tipa Ch13/14 na toksichnost otrabotavshih i karternyh gazov : diss. ... kand. tehn. nauk : 11.00.11. M., 1998. 118 p.
8. Kijaeв I.A. Sovershenstvovanie upravlenija processom jekspluatácii avtomobilej po kriterijam kachestva atmosfery promyshlennyh gorodov: dis. ... kand. tehn. nauk: 05.22.10. Orenburg, 2006. 168 p.
9. Knysh Ju.A. Issledovanie svojstv vodjanogo kondensata, otobranного iz vyhloпnyh gazov teplovyh dvigatelej / Ju.A. Knysh, D.A. Uglanov // Vestnik Samarskogo gosudarstvenного ajerokosmicheskogo universiteta im. S.P. Koroleva. 2011. no.5. pp. 118–123.
10. Parsadanov I.V. Opredelenie sostava tverdyh chastic otrabotavshih gazov dizelej / I.V. Parsadanov, I.P. Vasilev // Dvigateli vnutrennego sgoranija: sb. st. NTU «HPI». H., 2013. no.2. pp. 97–101.
11. Perechen otdelnyh pokazatelej analizov GSM i ob#emy, neobhodimye dlja provedenija ispytaniya // ООО «Международный испытательный центр по горюче-смазочным материалам». [Jelektronnyj resurs] Rezhim dostupa: <http://www.oiltest.ru/index.php?page=otdelnye-pokazateli> 27.04.2015.
12. Riskesiribarren, R. Sazha gazovaja. Jenciklopedija po bezopasnosti i gigiene truda: per. s angl. T.4. M.: Profizdat, 1987. pp. 2133–2134.
13. Sollenberg J. Uglevodorody aromaticcheskie policiklicheskie // Jenciklopedija po bezopasnosti i gigiene truda. v 5 tomah. M.: Profizdat (perevod s anglijskogo, Izdanie mezhdunarodного bjuro truda, Zheneva). 1985. T. 4 pp. 2636–2640.
14. Tretjak, L.N. Obespechenie jekologicheskoy bezopasnosti gorodov ot vlijaniya avtotransportного kompleksa / L.N. Tretjak, A.S. Volnov, E.M. Gerasimov // Sovremennye koncepcii nauchnyh issledovanij: sbornik statej VII mezhdunarodной nauchno-prakticheskoy konferencii (g. Moskva, 30–31 oktjabrja 2014 g.). 2014. pp. 152–156.

Рецензенты:

Филатов М.И., д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Техническая эксплуатация и ремонт автомобилей», ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург;

Богодухов С.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение и технология материалов», ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург.