

ФЕРРОПРИМЕСИ БЕНЗИНА: МНОГООПЕРАЦИОННЫЙ МАГНИТОКОНТРОЛЬ, РАЗВЕРНУТЫЕ ГИСТОГРАММЫ

А.В. Сандуляк, д.т.н., Д.И. Свистунов, В.А. Ершова, к.т.н., Д.А. Сандуляк
Московский государственный технический университет МАМИ

Выполнен критический анализ методов определения и нормирования концентрации железосодержащих примесей в топливе. Обоснованы преимущества многооперационного «экстраполируемого» (фильтрационного) магнитоконтроля.

Получены пооперационные (посекционные) гистограммы распределения количества и объема ферропримесей в бензине по размерам. Установлено, что с учетом суммарного объема и суммарной площади поверхности доминирующими являются феррочастицы размерами 0,1–1 и 0,1–0,4 мкм.

1. О допустимой концентрации железа в бензине, недостатки нормативно-метрологической базы

Нормируемой концентрацией железа (железосодержащих примесей) в бензине долгое время считалась величина 50 мг/кг (или 37–40 мг/дм³ — с учетом значения плотности) [1–4]. В настоящее время эта величина согласно [5] (в измененной редакции) и [6] существенно ужесточена — до 10 мг/дм³, причем в [5, 6] она декларируется как «отсутствие» железа, но такая трактовка, на наш взгляд, нуждается в дискуссии.

Так, нормируемая концентрация железа в бензине отождествляется с оговоренным в [5] порогом чувствительности ($c = 10$ мг/дм³) сравнительно недавно введенного (в качестве стандартного) фотоколориметрического метода определения железа [7]. Однако этот порог, надо признать, далеко не низкий¹, во всяком случае — не такой, ниже которого присутствие железосодержащих примесей в бензине можно игнорировать.

Упомянутая трактовка неприемлема и потому, что тут же [5, 7] оговаривается физическая размерность концентрации этого «отсутствующего» железа. А указание на размерность уже само по

себе обязывает приводить и соответствующее численное значение (хотя бы в редакции: «не более 10 мг/дм³»), иначе норматив «отсутствие» в сочетании с размерностью воспринимается как некорректность, особенно когда имеется возможность тонких измерений. Более того, эта некорректность не позволяет истолковать данный норматив и с позиций качественной оценки содержания твердых примесей в бензине, например, в соответствии с широко используемым визуальным методом [9, 10] (в котором, в отсутствие размерности, нормативное предписание типа «отсутствие» вполне уместно).

Вообще же, такой, внешне эффективной, по сути — рекламной (при понятном желании повышения качества бензина) трактовке нормативного содержания железа, как «отсутствие», которая формально налагает жесткий запрет на присутствие в бензине железа (железосодержащих примесей), следовало бы избегать, потому что это директивное требование [5, 6] на практике становится заведомо невыполнимым.

Дело в том, что данная трактовка, воспринимаемая как игнорирование неоспоримого факта постоянного присутствия железосодержащих примесей в любом топливе (вопрос лишь, в каком количестве), полностью дискредитирует себя при привлечении других, более тонких (включая и колориметрический) методов анализа. В частности, методы [3, 4, 11–14] позволяют измерять концентрацию железа на уровне от 1 до 3 мг/дм³, хотя назрела потребность и в более тонких измерениях².

В связи с этим крайне необходимым становится не только совершенствование существующих, но

¹ Другие примеры из лабораторной практики о подобных методах (в том числе и для контроля железа в бензине [8]), весьма многочисленны, причем для большого круга сред и с возможностями весьма тонких измерений.

² Действительно, общеизвестным является то, что проблемы, связанные с присутствием железосодержащих примесей в бензине, возникают и при концентрациях железа c , гораздо меньших, чем вышеупомянутые, не говоря уже о сравнении с нормируемой концентрацией [5,6] (напомним — ужесточенной). При этом конкретные допустимые значения этой концентрации вряд ли должны быть ориентированы исключительно на порог чувствительности того или иного (как бы сейчас предпочтительного) метода контроля. Фактически они обязаны вытекать из реально оказываемого (подкрепленного соответствующими исследованиями, эксплуатационными данными, экспертными оценками и пр.) негативного влияния такого рода примесей на эксплуатационные показатели работы двигателей и топливных систем транспортных средств, а также связанные с ними показатели состояния окружающей среды.

и разработка новых методов контроля железосодержащих примесей бензина, причем таких, которые бы обладали широкой «шкалой» измерений и одновременно были чувствительны к сравнительно низким значениям концентрации: на уровне долей мг/дм³.

2. Тонкий фильтрационный магнитоконтроль путем полиоперационной выборки ферропримесей; количественная оценка степени выборки

Железосодержащие примеси топлив, масел представлены преимущественно феррофракцией (имеется в виду фракция именно магнитоактивных частиц, т. е. частиц, обладающих ферро- или ферримангнитными свойствами), изучению которой посвящены различные методы магнитоконтроля [15–19], в том числе и широко применяемая феррография.

Однако существующие методы магнитоконтроля (предусматривающие, кроме собственно выделения феррочастиц, получение дальнейшей развернутой, основанной на микроскопии, информации о размерах и форме продуктов износа для диагностики состояния машин, механизмов и их узлов и деталей) обладают существенным общим недостатком. Они не дают ответа на весьма принципиальный вопрос, а именно о какой (прежде всего, представительной или нет) части всех ферропримесей, присутствующих в анализируемой пробе, вообще идет речь в том или ином случае магнитной выборки, не говоря уже об обязательных для этого данных фактической концентрации этих ферропримесей³.

Характерное мнение о существующих методах магнитоконтроля высказано в [19], где на основании обстоятельного обзора признается низкая информативность такого анализа (надо полагать, вызванная и этими причинами).

В [25, 26] осуществлен концептуально иной подход к магнитоконтролю, который, удовлетворяя требованиям тонкого контроля ферропримесей, позволяет при этом строго количественно оценивать величину их выборки, остатка (остающихся в анализируемой пробе после выполнения выборки), а значит и полное содержание (концентрацию) в пробе.

³ Специальные исследования в этом направлении, к сожалению, не проводились. Осуществляемое магнитное воздействие, в частности, в феррографе считалось как бы достаточным для «полного» выделения феррочастиц, хотя ответственный за захват феррочастиц градиент напряженности поля в нем не столь уж велик: 2000 Э/мм [19] (1,6·10⁸ А/м²). Для примера, в околоконтактных зонах захвата магнитного фильтра (разумеется, не относящегося к «суперсепараторам», которые как бы должны обеспечивать 100 %-ный результат выборки) он почти на порядок выше [20, 21]. Но, тем не менее, даже при многократном фильтрационном магнитофорезе концентрация высокодисперсных ферропримесей в анализируемой среде и/или масса их осадка могут лишь асимптотически (в полном согласии и с физическими представлениями) приближаться к своим пределам [20–26].

Суть этого контроля заключается в следующем [25, 26]. Анализируемая среда (бензин) пропускается через магнитный анализатор, состоящий из системы совершенно одинаковых магнитных тест-фильтров (секций). Последующее определение масс m осадка ферропримесей в каждом из этих тест-фильтров (пооперационных масс) дает зависимость m от порядкового номера n операции (секции). Посредством же установления ее функционального вида появляется объективная возможность для аналитической прогнозной экстраполяции масс m вплоть до $n \rightarrow \infty$, т. е. до гипотетически полной выборки. Значит, таким экспериментально-расчетным путем определяется и полная, и фактически извлеченная, и остаточная (после выполнения n операций) масса феррочастиц. При этом легко доступной становится информация об их концентрации в анализируемом бензине и достигнутой степени выборки.

Так, убедившись в экспоненциальном виде зависимости m от n [25, 26]:

$$m = A \cdot \exp(-k \cdot n), \quad (1)$$

где параметры A и k определяются по данным полученной экспериментальной (базовой) части зависимости m от n [25, 26]; также можно получить необходимые расчетные формулы

$$\begin{aligned} m_{1...n} &= A[1 - \exp(-k \cdot n)] / (\exp k - 1); \\ m_{1... \infty} &= A / (\exp k - 1) \end{aligned} \quad (2)$$

для определения суммарной массы $m_{1...n}$ феррочастиц (получаемой при ограниченном числе n операций), а также, что принципиально важно, общей (потенциальной) их массы $m_{1... \infty}$ (фактически извлеченной и остаточной). Основанием же для получения формул (2) является то, что члены дискретной зависимости (1) представляют собой количественный ряд в виде убывающей геометрической прогрессии; это и позволяет записать формулы (2) при известном первом члене $A \cdot \exp(-k)$ и знаменателе $\exp(-k)$ этой прогрессии [25, 26].

На рис. 1, а приведена экспериментальная зависимость пооперационных масс осадка ферропримесей анализируемого бензина m от порядкового номера секции магнитного анализатора n , полученная с использованием $n = 5$ секций (пяти операций) [25]. Она, будучи представленной в удобных для подобных случаев полулогарифмических координатах (рис. 1, б), поддается линеаризации, т. е. действительно проявляет себя как экспонента (1).

Найденные для этой зависимости параметры $A = 68$ мг (как фиктивная ордината аппроксимированной зависимости m от n) и $k = 0,75$ (обратным пересчетом для любой пары взаимосвязанных значений m и n этой аппроксимированной

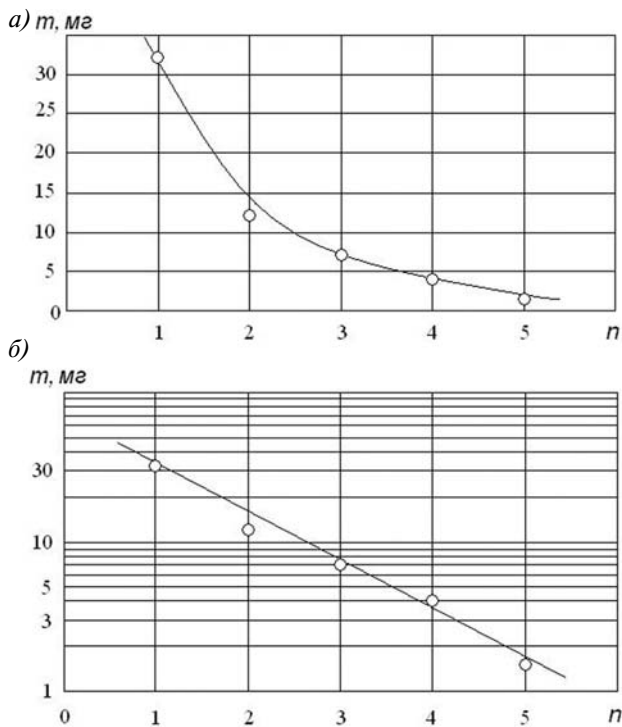


Рис. 1. Посекционные массы ферропримесей, выделенных из бензина в пятисекционном магнитном фильтре-анализаторе:

в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах

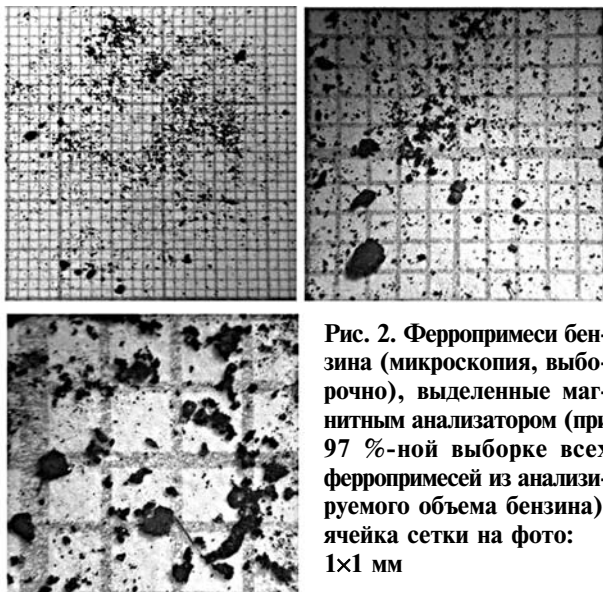


Рис. 2. Ферропримеси бензина (микроскопия, выборочно), выделенные магнитным анализатором (при 97 %-ной выборке всех ферропримесей из анализируемого объема бензина): ячейка сетки на фото: 1×1 мм

зависимости) позволяют произвести расчет потенциальной массы $m_{1...∞}$ и «пятисекционной» массы $m_{1...5}$ по формулам (2). Так, $m_{1...∞} = 60,9$ мг (следовательно, истинная концентрация ферропримесей: $c = 0,38$ мг/дм³ — при объеме пропущенного через анализатор бензина 160 л) и $m_{1...5} = 59,4$ мг. Кстати, при простом суммировании данных $m_1, m_2 \dots m_5 = m_{1...5} = 56,7$ мг, т. е. погрешность между расчетными и прямыми экспериментальными данными не превышает 5 %.

Полученные значения $m_{1...∞}$ и $m_{1...5}$ — это та необходимая информация, которая позволяет судить о легитимности выборки ферропримесей, предназначенных, например, для изучения и анализа их дисперсного состава. В данном случае при выполнении пятиоперационной выборки феррочастиц из анализируемого бензина степень этой выборки составила довольно убедительную величину: $m_{1...5}/m_{1...∞} = 0,97$ (97 %).

Если бы выборка ограничивалась одной операцией (секцией), то степень такой выборки феррочастиц (предназначаемых для дальнейшего изучения их дисперсного состава), судя по полученному значению $m_1 = 32$ мг (рис. 1), составила бы $m_1/m_{1...∞} = 0,53$ (53 %), т. е. половину от потенциальной. Правда это не дает достаточного основания говорить о последующих результатах изучения дисперсного состава как универсальных.

Таким образом, если речь идет о продолжении исследований, выделенных из анализируемой среды феррочастиц, в частности об изучении и анализе дисперсного состава путем их микроскопии (рис. 2), то аргумент о степени их выборки, по сути свидетельствующий о легитимности привлекаемых к изучению частиц, становится, на взгляд авторов, обязательным.

3. Посекционные гистограммы распределения количества, объема и площади поверхности ферропримесей бензина по размерам

В рассматриваемом случае, когда в распоряжении имеются феррочастицы, задержанные каждой из пяти секций анализатора, микроскопии целесообразно подвергнуть их отдельно. Тем самым появляется возможность получения соответствующей «посекционной» информации (например, в виде рекомендуемых в подобных случаях [27–29] гистограмм распределения) о ширине спектра размеров и дисперсном составе феррочастиц. Значит, можно судить о том, имеет ли место ожидаемая градация размеров феррочастиц по секциям, например, от наиболее крупных в первой секции до наиболее мелких в последней. Иначе говоря, должен последовать ответ на вопрос, осуществляется ли предпочтительное осаждение более крупных феррочастиц в первой секции (первых секциях) анализатора.

На рис. 3 приведены пять гистограмм распределения количества N феррочастиц по размерам δ (ΣN — суммарное количество подвергнутых микроскопии феррочастиц, относящихся здесь к той или иной секции). Видно, что в каждой из пяти секций феррочастицы представлены довольно широким спектром размеров — вплоть до размеров порядка 1 мм. Подавляющее большинство частиц — для разных секций от 80 до 97 % (еще раз специально отметим: по их количеству) — представлены

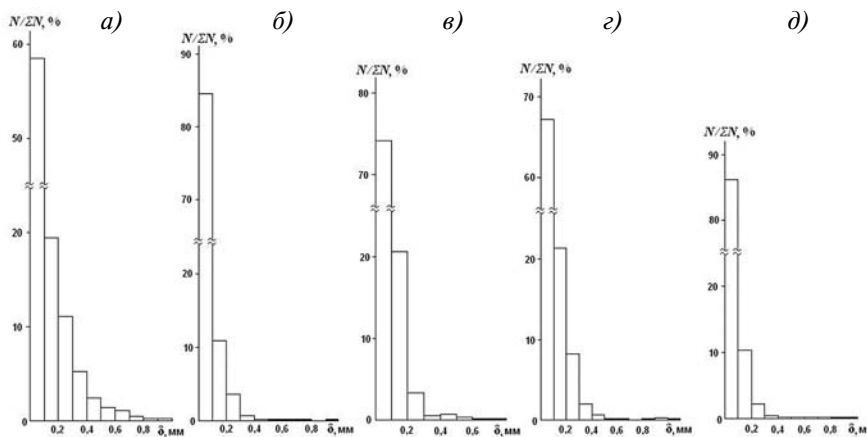


Рис. 3. Гистограммы распределения количества ферропримесей бензина по размерам, выделенным первой (а), второй (б), третьей (в), четвертой (г) и пятой (д) секциями анализатора

частицами размерами не более 0,2 мм. При этом если сравнивать полученные гистограммы (см. рис. 3) между собой, то с присущей для подобных случаев точностью заметного отличия между ними не наблюдается⁴: спектры размеров феррочастиц и соответствующие гистограммы взаимно близки.

Однако, имея лишь такую информацию, которая, в силу своей особенности, не в состоянии наглядно отражать вклад частиц тех или иных размеров в общий объем подобных частиц, с окончательными выводами о близости «фракционных» составов феррочастиц, задержанных каждой из пяти секций, следует пока воздержаться.

Более информативны в этом отношении — это вытекающие из обычных гистограмм (см. рис. 3) и дополняющие их гистограммы распределения объема V феррочастиц по размерам δ (ΣV — суммарный объем подвергнутых микроскопии феррочастиц, относящихся здесь к той или иной секции). Для перехода к таким гистограммам в первом приближении можно уподобить реальные феррочастицы, имеющие тот или иной средний размер δ (для каждого i -го интервала гистограммы: δ_i), например, частицам сферической формы. Тогда и оцениваются совокупные объемы условно фракционированных феррочастиц, т. е. частиц, попавших в тот или иной интервал размеров (в количестве N_i): как $V_i = (\pi/6) \cdot \delta_i^3 \cdot N_i$.

На рис. 4 представлены именно эти гистограммы, которые, разумеется, существенно отличаются от традиционных гистограмм (рис. 3). Здесь решение вопроса о вкладе феррочастиц тех или иных размеров в совокупный объем (а с учетом усредненной плотности — в их совокупную

массу и концентрацию) становится наглядно-очевидным (рис. 4). Так, явно заметным является ранее никак не проявляющий себя (см. рис. 3) факт доминирования (по преимущественному вкладу в суммарный объем) частиц размерами более 0,1 мм, вплоть до верхнего предела спектра размеров выделенных феррочастиц (практически до 1 мм).

Если же с позиций таких гистограмм (см. рис. 4) опять вернуться к вопросу о возможных «фракционных» различиях между феррочастицами (для

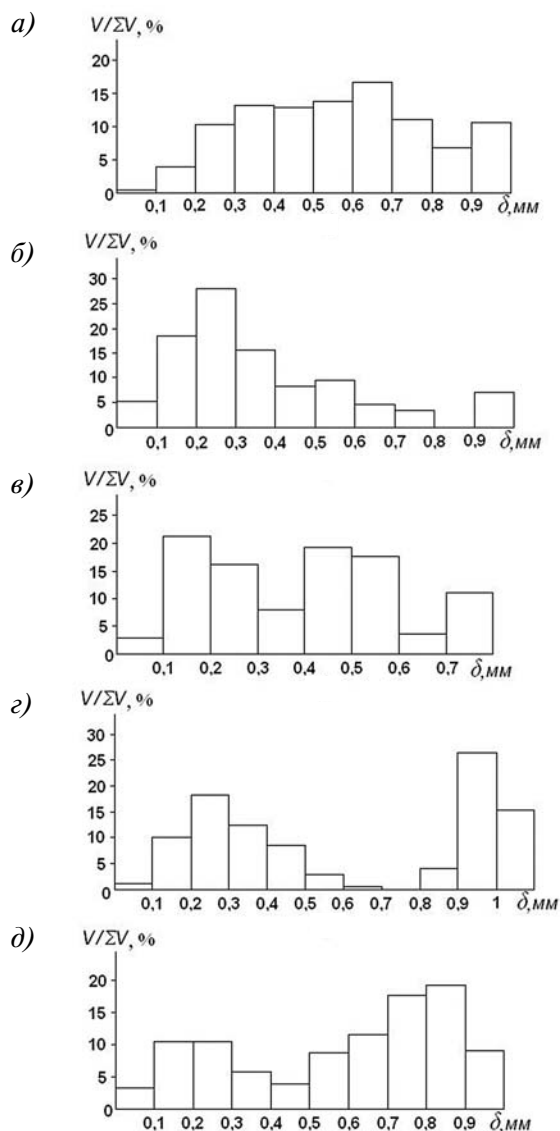


Рис. 4. Посекционные гистограммы распределения объема выделенных ферропримесей бензина по размерам (на основании данных рис. 3)

⁴ Хотя данные по первой секции в сравнении с данными по второй и третьей секциям несколько выделяются, это «отличие» практически исчезает при их сравнении с данными по четвертой и пятой секциям (рис. 3).

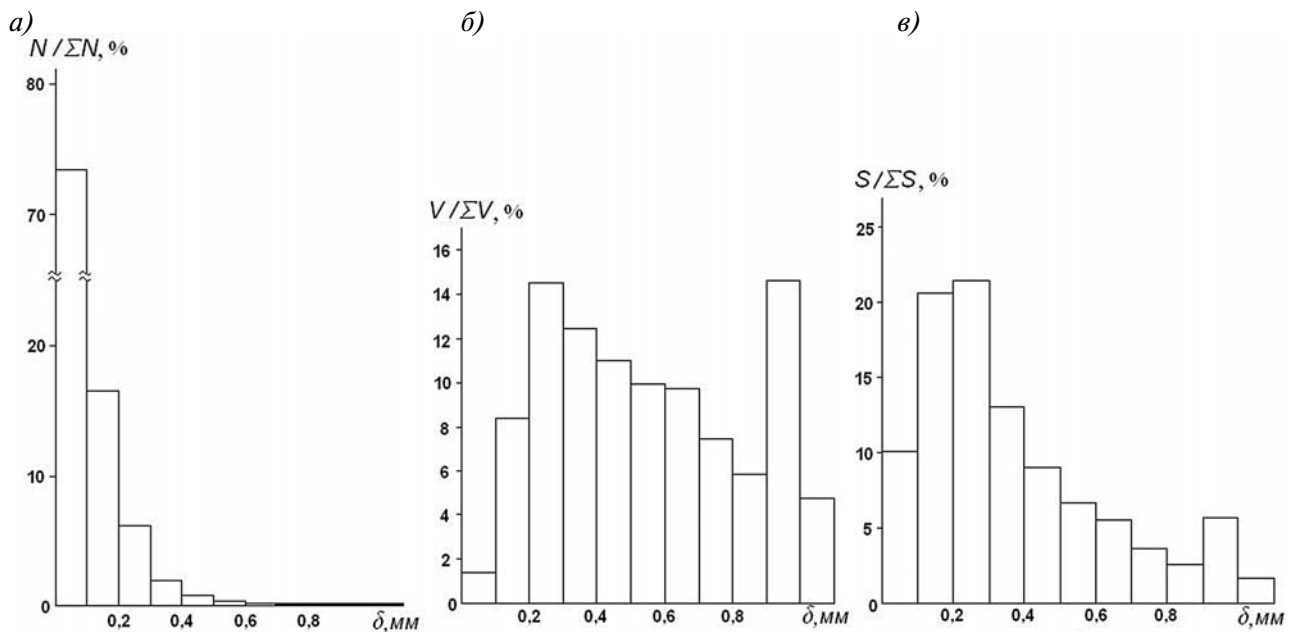


Рис. 5. Обобщенные (по пяти секциям) гистограммы распределения количества (а), объема (б) и площади поверхности (в) выделенных ферропримесей бензина по размерам (согласно данным рис. 3, 4)

той или иной из секций), то явного взаимного отличия (см. рис. 4), как и в предыдущем случае (см. рис. 3), здесь тоже не наблюдается. А наметившийся, казалось бы, сдвиг влево второй и третьей гистограмм по сравнению с головной первой (см. рис. 4) уже не заметен для последних двух. Значит, говорить о предпочтительном осаждении сравнительно крупных феррочастиц в первой (первых), а более мелких — в последующих секциях не приходится.

Этот, на первый взгляд, «парадоксальный» факт объясняется результатами специально выполненных исследований [20, 30], в которых использовались искусственные суспензии ферровключений (магнетита). Оказалось, что в случае, когда спектр крупности ферровключений является сравнительно «узким» (заметим — в пределах одного порядка), то физической моделью такого поглощающего экрана, как намагниченная фильтрующая матрица, является практически классическая экспонента [20, 30] — без видимых признаков преимущественного стартового осаждения сравнительно крупных частиц.

И эта особенность, очевидно, присуща также такой среде, как содержащий ферропримеси бензин с характерным «нешироким» спектром крупности ферропримесей (см. рис. 2–4), во всяком случае их основной массы (правда, намагниченная фильтрующая матрица расположена здесь дискретно, «цепочно», что, однако, не меняет сути рассматриваемого вопроса). Итак, в связи со взаимной близостью характера посек-

ционных гистограмм (см. рис. 3, 4) имеет смысл их объединить, составив тем самым более объективные (основанные на практически пятикратно увеличенном количестве данных) обобщенные гистограммы распределения частиц по размерам: и количества N (рис. 5, а), и объема V (рис. 5, б) такого рода частиц.

Эти обобщенные гистограммы (рис. 5, а и б) следует дополнить также гистограммой (рис. 5, в) распределения их общей площади поверхности S по размерам δ (здесь ΣN , ΣV и ΣS — суммарные для всех секций значения количества, объема и площади поверхности подвергнутых микроскопии феррочастиц).

Необходимость в получении такой дополнительной информации связана с тем, что фактор площади поверхности абразивных частиц-примесей (конечно же, и феррочастиц) признается одним из определяющих при углубленном анализе причин повышенного износа деталей и узлов машин и механизмов. Получить такую гистограмму просто, уподобляя феррочастицы телам сферической формы; тогда суммарная площадь поверхности также фракционированных феррочастиц (для каждого из интервалов их размеров) находится как $S_i = \pi \cdot \delta_i^2 \cdot N_i$.

С этих позиций (площади поверхности феррочастиц), как это видно на рис. 5, в, заметно больший вклад в суммарную площадь поверхности ферропримесей анализируемого бензина вносят частицы размерами от 0,1 до 0,4 мм.

Литература

1. *Колчин А.В.* Оперативная проверка качества и сортности топлива и масла // Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2004. — № 4. — С. 37–40.
2. ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей.
3. *Дедов А.Г., Котова Н.Н., Перевертайло Н.Г. и др.* Способ определения содержания железа в автомобильном бензине, индикатор на носителе для его осуществления и способ получения индикатора на носителе для определения содержания железа в бензине. Патент 2339942 RU, 2007.
4. *Алаторцев Е.И., Алешина Т.С., Грибановская М.Г. и др.* Колориметрический способ определения наличия железа в автомобильном бензине. Патент 2267124 RU, 2005.
5. ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.
6. Постановление №184 Правительства РФ от 27.02.2008 «Об утверждении технического регламента "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту"».
7. ГОСТ Р 52530-2006. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа. М. : Стандартинформ, 2007.
8. *Алаторцев Е.И., Алешина Т.С., Грибановская М.Г. и др.* Колориметрический способ определения наличия железа в автомобильном бензине. Патент 2267124 RU, 2005.
9. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные.
10. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин.
11. *Дедов А.Г., Котова Н.Н., Юшкина А.Н. и др.* Способ определения содержания железа в автомобильном бензине, индикаторный тест для его осуществления и способ получения индикаторного теста. Патент 2339943 RU, 2008.
12. *Понадий О.М., Емельянов В.Е., Александрова Е.В., Онойченко С.Н.* Определение железа в автомобильном бензине // Химия и технология топлив и масел. — 1996. — № 5. — С. 51.
13. *Замилова Л.М., Соколова В.И., Биктимирова Т.Г., Рыженко И.И.* Атомно-абсорбционное определение железа в нефтепродуктах // Химия и технология топлив и масел. — 1990. — № 10. — С. 31–32.
14. *Амелин В.Г.* Способ определения железа (II,III) тест-методом. Патент 2103678 RU, 1998.
15. *Пинчук Е.Л., Маркова Л.В.* Магнитные методы и устройства оперативной диагностики трибосопряжений (обзор) // Трение и износ. — 2000. — Т. 21, № 2. — С.197–204.
16. *Macian V., Payri R, Tormos B., Montoro L.* Applying analytical ferrography as a technique to detect failures in Diesel engine fuel injection systems // Wear, 2006, 260, — P. 562–566.
17. *Roylance B.J.* Ferrography — then and now // Tribology International. — 2005, 38. — P. 857–862.
18. *Малышев В.С., Коновалова И.Н., Берестова Г.И. и др.* Анализ частиц износа в системах смазки дизельных двигателей методом феррографии // Двигателестроение. — 2002. — № 1. — С. 42–43.
19. *Денисов Е.А., Степанов В.А.* Диагностика технического состояния смазываемых узлов трения по параметрам продуктов износа в масле // Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2006. — № 8. — С. 18–21.
20. *Сандуляк А.В.* Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов. — М. : Химия, 1988. — 133 с.
21. *Сандуляк А.В.* Очистка жидкостей в магнитном поле. Высшая. шк., изд-во при Льв. ун-те, 1984. — 167 с.
22. *Сандуляк А.В., Федоткин И.М.* Магнитное обезжелезивание конденсата. — М. : Энергоатомиздат, 1983. — 88 с.
23. *Sandulyak A.V., Garaschenko V.I., Korkhov O.J.* Method of Determining the Quantity of Solid Fraction of Ferromagnetic Matter in a Fluid. Patent 4492921 US, 1985.
24. *Сандуляк А.А., Полисмакова М.Н., Еришов Д.В. и др.* Функциональная экстраполяция массово-операционной характеристики магнитофореза как основа прецизионного метода контроля феррочастиц // Измерительная техника. — 2010. — № 8. — С. 57–60.
25. *Сандуляк А.А., Свистунов Д.И., Полисмакова М.Н. и др.* «Экстраполируемая цепочка» магнитных тест-фильтров как средство контроля ферропримесей // Законодательная и прикладная метрология. — 2010. — № 3. — С. 26–27, 35–39.
26. *Сандуляк А.А., Полисмакова М.Н., Свистунов Д.И. и др.* Контроль ферропримесей пробными, «экстраполируемыми» операциями магнитофореза // Известия МГТУ «МАМИ». — 2010. — № 1 (9). — С. 148–158.
27. *Новоселов А.Л., Мельберт А.А., Жуйкова А.А.* Влияние характеристик пористых фильтров на качество очистки газов // Двигателестроение. — 2007. — № 3 (229). — С. 39–42.
28. *Марченко Е.А.* Частицы износа и процессы в трибоконтакте // Вестник машиностроения. — 2002. — № 9. — С. 27–31.
29. *Холодилов О.В., Сергиенко В.П., Моисеева Т.М. и др.* Оценка триботехнических характеристик фрикционных материалов по статистическим параметрам распределения частиц износа по размерам // Трение и износ. — 1997. — Т. 18. — № 4. — С. 543–548.
30. *Сандуляк А.В., Сандуляк А.А., Саккани Ч.* Особенности модели поглощающего экрана магнитного фильтра // Тяжелое машиностроение. — 2004. — № 10. — С. 18–23.